

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-38143

(P2004-38143A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷
G03F 7/075
C08G 77/14
G03F 7/038
G03F 7/039
HO1L 21/027

F 1
G03F 7/075 511
C08G 77/14
G03F 7/038 601
G03F 7/039 601
HO1L 21/30 502R

テーマコード(参考)
2H025
2H096
4J246
5FO46

審査請求 未請求 請求項の数 82 O L 外国語出願 (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-54579 (P2003-54579)
(22) 出願日 平成15年2月28日 (2003.2.28)
(31) 優先権主張番号 60/361590
(32) 優先日 平成14年3月3日 (2002.3.3)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 596156668
シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L. L.
. C.
アメリカ合衆国 01752 マサチューセッ
ツ州マルボロ フォレスト・ストリート4
55
455 Forest Street, M
arlborough, MA 01752
U. S. A
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔
(74) 代理人 100101281
弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シランモノマー及びポリマーを製造する方法及びそれを含むフォトレジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】新規な Si 含有モノマー、斯かるモノマーを含有するポリマー及びそのポリマーを含有するフォトレジスト組成物の提供。

【解決手段】ビニル炭素環式アリールエステル化合物をトリハロシラントリヒドロキシシラン、トリアルコキシシラン等の反応性シラン化合物と反応させてモノマーを生成する。該モノマーを、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下で、重合しシロキサンポリマーを得る。該ポリマーは好ましくはフォト酸レイビル基を含む 1 以上の繰り返し単位を含む。該ポリマーとフォト活性成分と混合させることによりフォトレジスト組成物を生成する。

【選択図】なし

10

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ビニル炭素環式アリールエステル化合物とシラン化合物とを反応させてモノマーを生成し、該モノマーを重合させてシロキサンポリマーを提供し；及びb) 該ポリマーとフォト活性成分を混合させることを含む、フォトレジスト組成物の調製方法。

【請求項 2】

該炭素環式アリール化合物が置換フェニル化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該炭素環式アリール化合物が式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{エステル}$ を有する請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

該エステルが $-\text{OC}(\text{=O})\text{R}$ であり、ここで R が任意に置換された $\text{C}_1\sim_6$ アルキルである請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

該エステルが $-\text{OC}(\text{=O})\text{CH}_3$ である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

該フェニル基が 1, 4 - 置換又は 1, 3 - 置換である請求項 2 乃至 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

該シラン化合物がトリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシシランから 20 なる群から選択される請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

該シラン化合物がトリハロシランである請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

該シラン化合物がトリクロロシランである請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がホスフィン試薬の存在下で反応させられる請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

該ホスフィン試薬がトリフェニルホスフィンである請求項 10 に記載の方法。 30

【請求項 12】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物が金属触媒の存在下で反応させられる請求項 1 乃至 11 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がパラジウム化合物の存在下で反応させられる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

該パラジウム化合物が $\text{Pd}(\text{II})$ 化合物である請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

該シロキサンポリマーが、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを重合して該シロキサンポリマーを提供することにより得られる請求項 1 乃至 14 のいずれか一つに記載の方法。 40

【請求項 16】

該フォトレジスト組成物が化学增幅ポジ型レジストである請求項 1 乃至 15 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

該組成物がネガ型レジストである請求項 1 乃至 15 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 18】

基体上にフォトレジスト組成物のコーティング層を塗布し；パターン化活性放射線でフォトレジストコーティング層を露光し；及び露光フォトレジストコーティング層を現像して 50

レジストレリーフイメージを提供することを更に含む請求項 1 乃至 17 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 19】

有機ポリマー組成物が基体に塗布され、該フォトレジスト組成物が該ポリマー組成物上に塗布される請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

該フォトレジスト層が約 300 nm 未満の波長を有する放射線で露光される請求項 18 又は 19 に記載の方法。

【請求項 21】

該フォトレジスト層が約 200 nm 未満の波長を有する放射線で露光される請求項 18 又は 19 に記載の方法。

【請求項 22】

該基体がマイクロエレクトロニクスウェーハである請求項 18 乃至 19 のいずれか一つの方法。

【請求項 23】

フォト活性化合物、及びビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物との反応によりモノマーを生成し、該モノマーを重合してシロキサンポリマーを提供することにより入手され得るシロキサンポリマーを含むフォトレジスト組成物。

【請求項 24】

該炭素環式アリール化合物が置換フェニル化合物である請求項 23 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 25】

該炭素環式アリール化合物が式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ エステルを有する請求項 23 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 26】

該エステルが $-\text{OC}(\text{=O})\text{R}$ であり、ここで R が任意に置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルである請求項 25 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 27】

該エステルが $-\text{OC}(\text{=O})\text{CH}_3$ である請求項 25 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 28】

該フェニル基が 1, 4 - 置換又は 1, 3 - 置換である請求項 24 乃至 27 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 29】

該シラン化合物がトリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシシランからなる群から選択される請求項 23 乃至 28 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 30】

該シラン化合物がトリハロシランである請求項 23 乃至 28 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 31】

該シラン化合物がトリクロロシランである請求項 23 乃至 28 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 32】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がホスフィン試薬の存在下で反応させられる請求項 23 乃至 31 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 33】

該ホスフィン試薬がトリフェニルホスフィンである請求項 32 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 34】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物が金属触媒の存在下で反応させられる請求項 50

23乃至33のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項35】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がパラジウム化合物の存在下で反応させられる請求項34に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項36】

該パラジウム化合物がPd(II)化合物である請求項35に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項37】

該シロキサンポリマーが、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを重合して該シロキサンポリマーを提供することにより得られる請求項23乃至36のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。 10

【請求項38】

該フォトレジスト組成物が化学增幅ポジ型レジストである請求項23乃至37のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項39】

該組成物がネガ型レジストである請求項23乃至37のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項40】

(a) 請求項23乃至39のいずれか一つのフォトレジストのコーティング層を基体に塗布し；及び(b) 該フォトレジスト層を露光し、現像してレリーフイメージを生じさせることを含む、フォトレジストレリーフイメージを形成する方法。 20

【請求項41】

有機ポリマー組成物が基体に塗布され、該フォトレジスト組成物が該ポリマー組成物上に塗布される請求項40に記載の方法。

【請求項42】

該フォトレジスト層が約300nm未満の波長を有する放射線で露光される請求項40又は41に記載の方法。

【請求項43】

該フォトレジスト層が約200nm未満の波長を有する放射線で露光される請求項40又は41に記載の方法。 30

【請求項44】

該フォトレジスト層が約248nm又は193nmの波長を有する放射線で露光される請求項40又は41に記載の方法。

【請求項45】

その上に請求項23乃至39のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物の層がコートされたマイクロエレクトロニクスウェーハ基体又はフラットパネルディスプレー基体を含む製品。

【請求項46】

ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物との反応によりモノマーを生成し、該モノマーを重合してシロキサンポリマーを提供することを含むSiポリマーを40生成する方法。

【請求項47】

該炭素環式アリール化合物が置換フェニル化合物である請求項46に記載の方法。

【請求項48】

該炭素環式アリール化合物が式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{エステル}$ を有する請求項46に記載の方法。

【請求項49】

該エステルが $-\text{OC}(\text{=O})\text{R}$ であり、ここでRが任意に置換された $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルである請求項48に記載の方法。

【請求項50】

該エステルが - O C (=O) C H₃ である請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 1】

該フェニル基が 1, 4 - 置換又は 1, 3 - 置換である請求項 4 7 乃至 5 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5 2】

該シラン化合物がトリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシシランからなる群から選択される請求項 4 6 乃至 5 1 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5 3】

該シラン化合物がトリハロシランである請求項 4 6 乃至 5 2 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 5 4】

該シラン化合物がトリクロロシランである請求項 4 6 乃至 5 2 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5 5】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がホスフィン試薬の存在下で反応させられる請求項 4 6 乃至 5 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5 6】

該ホスフィン試薬がトリフェニルホスフィンである請求項 5 5 に記載の方法。

【請求項 5 7】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物が金属触媒の存在下で反応させられる請求項 4 6 乃至 5 6 のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 5 8】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がパラジウム化合物の存在下で反応させられる請求項 5 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】

該パラジウム化合物が P d (I I) 化合物である請求項 5 8 に記載の方法。

【請求項 6 0】

該シロキサンポリマーが、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを重合して該シロキサンポリマーを提供することにより得られる請求項 4 6 乃至 5 9 のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 6 1】

請求項 4 6 乃至 6 0 のいずれか一つに記載の方法により得られるポリマー。

【請求項 6 2】

ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物とを反応させてモノマーを提供することを含む S i モノマーを生成する方法。

【請求項 6 3】

該炭素環式アリール化合物が置換フェニル化合物である請求項 6 2 に記載の方法。

【請求項 6 4】

該炭素環式アリール化合物が式 C H₂ = C H - C₆H₄ - エステルを有する請求項 6 2 に記載の方法。

40

【請求項 6 5】

該エステルが - O C (=O) R であり、ここで R が任意に置換された C₁ ~ C₆ アルキルである請求項 6 4 に記載の方法。

【請求項 6 6】

該エステルが - O C (=O) C H₃ である請求項 6 4 に記載の方法。

【請求項 6 7】

該フェニル基が 1, 4 - 置換又は 1, 3 - 置換である請求項 6 2 乃至 6 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6 8】

該シラン化合物がトリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシシランから

50

なる群から選択される請求項 6 2 乃至 6 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6 9】

該シラン化合物がトリハロシランである請求項 6 2 乃至 6 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7 0】

該シラン化合物がトリクロロシランである請求項 6 2 乃至 6 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7 1】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がホスフィン試薬の存在下で反応させられる請求項 6 2 乃至 7 0 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 7 2】

該ホスフィン試薬がトリフェニルホスフィンである請求項 7 1 に記載の方法。

【請求項 7 3】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物が金属触媒の存在下で反応させられる請求項 6 2 乃至 7 2 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7 4】

該シラン化合物と該炭素環式アリール化合物がパラジウム化合物の存在下で反応させられる請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 5】

該パラジウム化合物が P d (I I) 化合物である請求項 7 4 に記載の方法。

20

【請求項 7 6】

該シロキサンポリマーが、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを重合して該シロキサンポリマーを提供することにより得られる請求項 6 2 乃至 7 5 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7 7】

請求項 6 2 乃至 7 6 のいずれか一つに記載の方法により得られるモノマー。

【請求項 7 8】

C H₃ (S i C₁) C H - C₆H₄ - エステルである化合物。

【請求項 7 9】

該エステルが - O C (= O) R であり、ここで R が任意に置換された C₁ ~ ₆ アルキルである請求項 7 8 に記載の化合物。

30

【請求項 8 0】

該エステルが - O C (= O) C H₃ である請求項 7 8 に記載の化合物。

【請求項 8 1】

該フェニル基が 1, 4 - 置換又は 1, 3 - 置換である請求項 7 8 乃至 8 0 のいずれか一つに記載の化合物。

【請求項 8 2】

ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物とを反応させることによりモノマーを生成し、該モノマーを重合させて S i ポリマーを提供し：及び該ポリマーをフォト活性成分と混合することを含む工程を含むフォトレジスト組成物を生成する方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、新規な S i 含有モノマー及び斯かるモノマーの合成方法；斯かるモノマーから製造されるポリマー；及び樹脂成分として斯かるポリマーを含有するフォトレジストに関する。本発明のフォトレジストは、特に多層リトグラフィー加工用に有用である。

【0 0 0 2】

フォトレジストは、基体へのイメージ転移のために使用される感光性フィルムである。フォトレジストのコーティング層は基体上に形成され、フォトレジスト層は、それから活性放射線源でフォトマスクを通して露光される。フォトマスクは活性放射線が不透過な領域及び活性放射線を透過する領域を有する。活性放射線での露光は、フォトレジストコーテ

50

イングのフォト誘導された化学転移を提供し、それによりフォトレジストコート基体にフォトマスクのパターンを転移する。露光に引き続き、フォトレジストは現像されて基体の選択的加工を許容するレリーフイメージを提供する。

【0003】

フォトレジストは、ポジ型又はネガ型のいずれかであり得る。大部分のネガ型フォトレジストについては、活性放射線で露光されるこれらのコーティング層部分はフォト活性化合物と重合性試薬との間の反応において重合し又は架橋する。結果的に、露光されたコーティング部分は、非露光部分より現像液溶液に対し難溶性となる。ポジ型フォトレジストについては、露光されない領域が比較的現像液に難溶性のままであるのに対し、露光部分は現像液溶液に対しより可溶性となる。

10

【0004】

集積回路の増大する密度は、高解像力バーターン化能の必要性を生み出した。解像力を改善する一つの方法は、パターン形成の過程でより短い波長光線を使用することを伴う。約200から280nmの短波長は、適当なフィルターを有する水銀／キセノン(Hg/Xe)ランプのような深部UV(「DUV」)源を使用することにより得ることができる。追加的に、KrF(248nm)又はArF(193nm)エキシマーレーザーが、露光源として使用され得る。

20

【0005】

露光過程で短波長を使用することに加えて、またレジストの薄層を使用することが望ましい。しかしながら、レジストの薄層を使用することの主たる欠点は、パターン寸法が小さくなるにつれて基体上及びエッチングされるパターネン内への拡散工程にわたるレジスト厚さの変動が増加することである。この変動は、ステップジオメトリー(step geometry)をトラバースするときレジスト中でイメージされる任意のパターンの寸法が変化することを意味する。それ故、単一層レジスト系において、ウェーハについての寸法調節の欠如は、レジスト全体にわたり電子パッケージの品質を低下させる異なる線幅を生じ得る。

30

【0006】

寸法調節を改善するためには、二層(又は二平面又は多平面)レジスト系が利用されてきた。典型的な二平面系においては、底部レジストがウェーハトポグラフィ(wafer topography)を平面化するために第一に適用される。底部レジストは硬化され、第二のより薄いイメージ上部レジストが、その後底部レジスト上に適用される。上部レジストは、それからソフトベークされ、慣用のレジスト露光及び現像法を使用してバーターン化(又はイメージ)され、エッチングマスクとしてのレジストパターンを使用して底部レジストを通して上部パターンのエッチング転移が行われる。一般的には、スギヤマ等の「脂肪族ジアゾケトンにより調製されたポジ型エキシマーレーザーレジスト」、Soc. Plastic Eng., 議事録、51~60頁(1988年、11月);及び米国特許第4,745,169号;第5,338,818号;第5,691,396号、第5,731,126号;6,296,985号;及び6,340,734号に記載されている。

40

【0007】

我々は、ここで、新規なSi含有モノマー及びそれから製造されたシロキサンポリマー及びこれらのモノマー及びポリマーの合成方法を見出した。

【0008】

本発明の方法を介して製造されたポリマーは、特にフォトレジスト樹脂成分として有用である。

【0009】

好ましい本発明のモノマーの合成は、ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物とを反応させることを含む。

【0010】

好ましくは、炭素環式アリール化合物は置換フェニル化合物であり、例えば、式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ =

50

$\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ -エステルの化合物である。このエステル基は、好ましくは式- $\text{OC} (= \text{O}) \text{R}$ についてのものであり、ここで、Rは任意に置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、好ましくはアセチル基、即ち、- $\text{OC} (= \text{O}) \text{CH}_3$ である。フェニル基は、例えば、1, 4-置換又は1, 3-置換等の任意の位置において置換され得る。炭素環式基は、また、アルケン及びエステル以外の基、例えば、ハロ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、ニトロ、シアノ等により環の位置において好適に置換され得る。

【0011】

多様な反応性シラン試薬が、トリハロシラン、トリヒドロキシシラン及びトリアルコキシシランが好ましいものであることを条件として、採用され得る。特に好ましいのはトリハロシランであり、とりわけトリクロロシランである。

10

【0012】

好ましくは、シラン化合物及び置換炭素環式アリール化合物は、トリフェニルホスフィン又は他の好適なホスフィン試薬のようなホスフィン試薬の存在下で反応させられる。いつそうより好ましいのは、パラジウム試薬、特にPd (II) 化合物のような金属触媒の存在下で反応を行なうことである。

【0013】

反応は、好ましくはビニル基にシラン試薬を付加し、特に炭素-Si結合を形成して更に置換されたアルケン炭素となる。ビニルフェニル化合物の場合は、反応は、好ましくはベンジルシラン基を提供する。より好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ -エステルの炭素環式アリール化合物とトリハロシランとを反応させることによる好ましい反応生成物は、
20 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Si})-\text{C}_6\text{H}_4$ -エステルである。その後、そのモノマーはシロキサンポリマーを提供するため重合され得る。下記に記載されるように、好ましい重合方法は、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でSiモノマーを重合させてシロキサンポリマーを提供することを含む。

【0014】

本発明のポリマーは、フォトレジスト組成物の樹脂成分として特に有用である。本発明の典型的なフォトレジスト組成物はフォト活性成分、例えば、1以上のフォト酸発生剤化合物を含有するであろう。化学增幅ポジ型フォトレジストは、1以上のフォト酸レイビル(photoacid-labile) 脱プロッキング基、例えば、t-ブチルエステル又はアダマンチルエステルのようなフォト酸レイビルアセタール又はエステル基を有する成分を含有するであろう。斯かるフォト酸レイビル基は、好適には珪素含有樹脂の置換基であり、例えばフォト酸レイビル部位は形成されたポリマーのフェノール基上にグラフトされ得るが、また、その樹脂は斯かるフォト酸レイビル基を含有する別個のオリゴマー又はポリマーのような別個の成分を含有することができる。本発明のネガ型レジストは、典型的には1以上のレジスト成分の架橋用薬剤、典型的にはアミンベース試薬、例えばメラミン又はベンゾグアナミン樹脂のような別個の架橋剤成分を含有するであろう。

30

【0015】

本発明のフォトレジストは、特にディープUV波長、特に約248nmのような300nm以下の波長においてイメージするのに有用である。本発明のフォトレジストは、また、より短波長、例えば193nm及び157nmのような200nm以下においてイメージ 40 され得る。

【0016】

本発明のフォトレジストは、好ましくは多層リトグラフィー系に採用される。より詳細には、本発明のレジストの好ましい使用は、例えばマイクロエレクトロニクスウェーハの基体に最初の有機ポリマーコーティングを塗布し、その上に本発明のフォトレジストを塗布することを含む。有機下部層は、好適にはフォトイメージ可能でないものでもよいが(例えば、フォト酸発生剤化合物を含有しない)、上部レジスト層の塗布前に熱的に架橋され得るものである。下部層は、熱酸発生剤化合物と混合されたノボラックのようなフェノールポリマー及び架橋剤を含むことができる。斯かる下部層の使用は、非常に薄い上部層の塗布を可能にする。

50

【0017】

本発明は、また、各線が本質的に垂直の側壁を有し、約0.40ミクロン以下の線幅、及び更に約0.25、0.20又は0.16ミクロン以下の線幅を有する線のバーティーンのような高解像レリーフイメージを形成する方法をはじめとするレリーフイメージの形成方法を提供する。本発明は、更に、その上に本発明のポリマー、フォトレジスト又はレジストリーフイメージをコートさせたマイクロエレクトロニクスウェーハ基体、オプトエレクトロニクス基体又は液晶ディスプレー又は他のフラットパネルディスプレー基体のような基体を含む製品を提供する。本発明は、また、本発明のフォトレジストの使用を含む斯かる製品を生産する方法をも含む。

【0018】

10

本発明は、また、本発明の方法により入手可能な又は入手されるポリマーを含む。本発明の他の態様は、下記に記載される。

【0019】

上記したように、好ましい本発明のモノマー合成は、ビニル炭素環式アリールエステル化合物と反応性シラン化合物とを反応させることを含む。

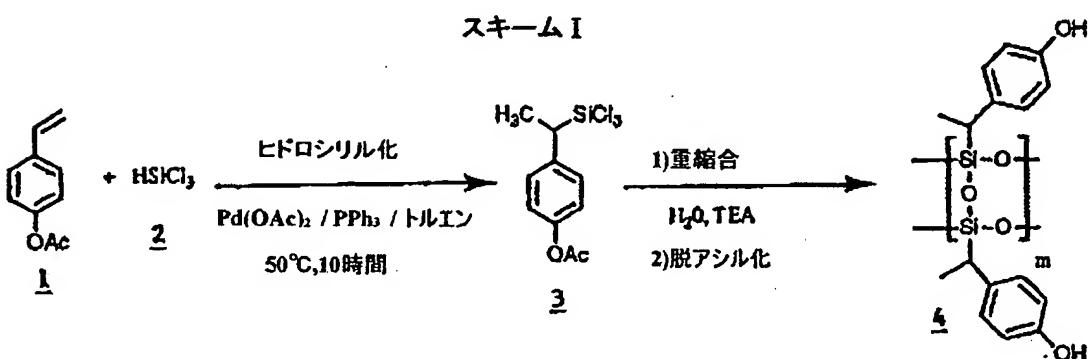
【0020】

下記の例示的なスキームIは、好ましい試薬及び条件について本発明の好ましい合成を説明する。しかしながら、多様な他の化合物及び条件が、例示される化合物及び条件に関して下に記載されるものと同様の仕様で採用され得るものと理解される。

【0021】

20

【化1】



30

【0022】

スキームIに示されるように、ビニルエステル炭素環式アリール化合物1は、好ましいトリハロシラン試薬として示される反応性シラン試薬2と反応させられる。上記したように、反応は、好ましくはトリフェニルホスフィンのようなホスフィン試薬の存在下で、いつそうより好ましくは白金、ニッケル、パラジウム又は他の好適な触媒のような金属触媒、好ましくはPd(II)試薬のようなパラジウム触媒の存在下で遂行される。

【0023】

40

反応は、多様な条件下で遂行され得る。最適条件は、任意の特定系について経験的に容易に決定され得る。一つの特定のプロトコルとしては、テトラヒドロフランのような好適な溶媒又はトルエン又はキシレンのような芳香族溶媒内の置換炭素環式アリール試薬及びホスフィン及び、採用されるならば金属触媒を反応容器に充填することが提示される。その混合物に対し時間をかけて反応性シランが添加されることができ、完全な反応混合物は、少なくとも約40°C、50°C、60°C又は70°Cのような高められた温度において反応が終了するまで攪拌されてモノマー3を提供する。好ましい反応条件の例については、下記の実施例1に記載される。

【0024】

モノマー3は、その後それ自身で又は他のモノマーと重合されてより高次のポリマーを形

50

成することができる。ポリマー4の形成後、炭素環式アリール基のエステルは、分解されて（例えば、加水分解されて）アルコール置換基を有する相当する炭素環式アリール、例えば、上記スキームIにおいてポリマー4として一般的に例示されるフェノール基を提供することができる。エステルは、強塩基又は他の適当な手順により脱保護され得る。こうして製造された炭素環式アリールアルコール（例えば、フェノール）は、また、その後、例えば、ビニルエーテルとの反応により更に官能化されフォト酸レイビルアセタール基を、又は酸塩化物と反応によりフォト酸レイビルエステルを提供することができる。ポリマー4のm値は、任意の特定のポリマーについて、少なくともフォトレジスト用途に対して例えば、5から10,000、より典型的には10、20、30、40、50、80又は100から約1,000、2,000、3,000、4,000又は5,000等に広く変化することができる。
10

【0025】

上記したように、本発明に従い製造されるモノマーを重合する方法は、多反応性窒素部位を有する化合物の存在下でモノマーを反応させシロキサンポリマーを提供することを含む。

【0026】

任意の理論に拘束されるわけではないが、多窒素化合物は、その中で反応性シラン化合物試薬が重合の進行過程で結合することができる有効な「テンプレート」として役立つことができると信じられる。その窒素化合物は、その後ポリマーマトリックスから離脱し、実質的量は最終ポリマーには混入されない。窒素化合物の斯かる離脱は、「テンプレート」20プロセスの過程で存在すると信じられている比較的弱いS i - N結合により促進される。多少の量の窒素含有化合物がポリマー中に組み入れられ得るが、しかし典型的には反応に利用される窒素含有化合物の、少なくとも60、70、80又は90モルパーセントは最終ポリマーには組み入れられない。

【0027】

好ましい態様において、複数の別個のシラン試薬が重合反応において採用され得る、例えば、少なくとも二つ、三つ、または四つの別個のシラン試薬は重合されて、相当するコポリマー、ターポリマー、テトラポリマー又はペンタポリマーを提供する。例えば、一つのシラン試薬はフォト酸レイビルエステル又はアセタールのようなフォト酸レイビル置換基を有することができ、他の別個のシラン試薬は、ヘキサフルオロプロパンノール基のような溶解調節基を有することができる。好適には、斯かる基は、シラン試薬の炭素脂環式又はヘテロ脂環式部位の置換基であり得る。
30

【0028】

窒素含有「テンプレート」試薬は、好ましくは1以上のアミン基を含む。第一アミンは、一般的に好ましいが、第二級アミン及び第三級も、また、有用であろう。

【0029】

特に好ましい窒素含有「テンプレート」試薬は、例えば、約500未満の分子量、より好ましくは約400、300、200又は更に100未満の分子量を有する小分子である。斯かる小分子は、重合過程でシラン試薬の最適な位置決めを容易にする。

【0030】

特に好ましい窒素含有「テンプレート」試薬は、また、更に重合反応の過程でシラン試薬の位置決めを最適化するために比較的硬質構造を有する。従って、たとえば、環員として又は環式化合物への置換基としてのいずれかの1以上好ましくは2以上の窒素基を有する炭素脂環式、ヘテロ脂環式、炭素環式アリール又はヘテロ芳香族化合物のような窒素置換基を有する環式化合物は、好ましいテンプレート試薬である。複数アミン置換基を有する炭素脂環式、ヘテロ脂環式、炭素環式アリール又はヘテロ芳香族化合物が、特に好ましい。特に好ましいテンプレート試薬はジアミンフェニル化合物である。
40

【0031】

斯かるより硬質なテンプレート試薬が少なくとも幾つかの用途において特に好ましいが、1以上の窒素部位、特にアミン部位を有する非環式C₁～₁₂アルキル又はC₁～₁₂ア

ルコキシのように非環式テンプレート試薬も、また、有効である。

【0032】

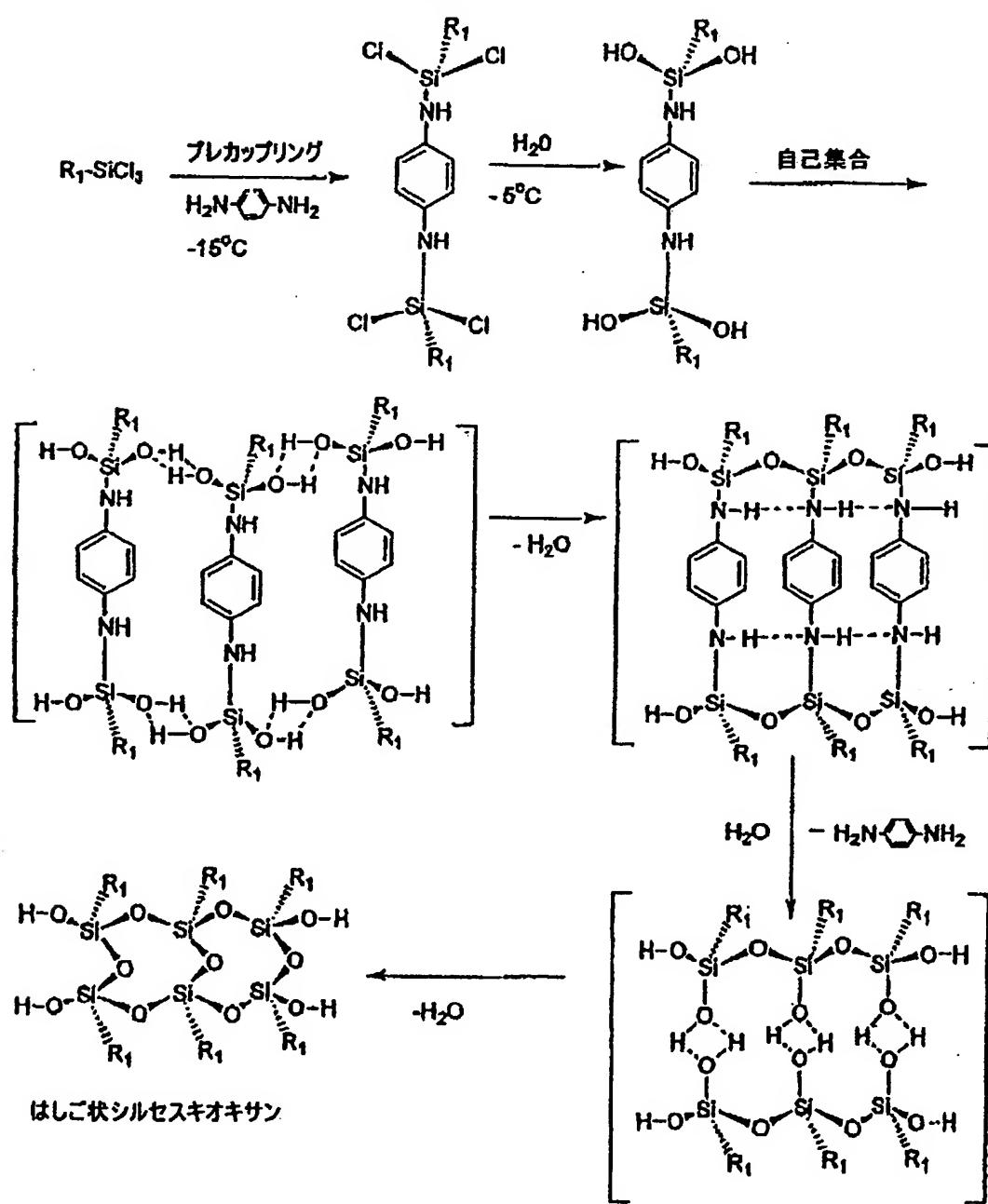
次のスキームIIは、上記の好ましい重合条件を説明する。例示だけの目的で、特に好ましい化合物、試薬及び条件は、次のスキームIIにおいて説明され、スキームIについてのように、多様な他の化合物および条件が例示された化合物及び条件に関して下に記載されたのと同様な仕様で採用され得るものと理解される。例えば、下記スキームIIにおいて、反応の過程において置換されない多くの好ましいシラン試薬置換基(R_1)が記載され；多岐に亘る他の非置換置換基が、また、採用され得る。スキームIIは、また、1,4-ジアミンフェニルの特に好ましい窒素含有テンプレート試薬を記載するが、多岐に亘る他のテンプレート試薬が、また、採用され得る。

10

【0033】

【化2】

スキームII



【0034】

上記スキームⅡにおいて示されたように、R₁が上記スキームⅠにおいて示された保護炭素環式アリール基である、反応性シラン化合物R₁-SiCl₃は、多窒素基を有する化合物(1,4-ジアミノフェニル)と混合される。好ましくは、シラン及びテンプレート化合物は、0℃以下のような低下した温度においてテトラヒドロフラン又は他のエーテルまたはトルエン及びキシレン等のような芳香族溶媒のような好適な溶媒内において混合される。

【0035】

好ましくは、反応は、塩基、例えばトリエチルアミンのような有機塩基の存在下で遂行される。好適には、窒素含有化合物は、1以上のシラン試薬が充填された反応容器に時間を10かけて添加され得る。

【0036】

反応添加が終了した後で、僅かにモル過剰な(シラン試薬と比較して)水は、自己集合反応を促進するために反応混合物に添加され得る。反応混合物は、その後、攪拌され水の添加により有意に中和され、そして一晩、攪拌されながら無水硫酸ナトリウムの添加により乾燥される。

【0037】

複合窒素含有テンプレート試薬の除去は、更なる水及び塩基(例えば、トリエチルアミンのような有機塩基)の添加により、且つ、例えば、約40℃、50℃、60℃、70℃以上のような、室温以上に増加された温度により達成され得る。反応混合物は、反応終了まで、例えば12、24、26、48、74時間以上の時間まで高められた斯かる温度において攪拌され得る。その時点で、反応混合物は中和され、ポリマーは分離され、洗浄され、乾燥され得る。好ましい反応条件の例については、下記の実施例2に記載がある。

【0038】

上記されたように、シリル化合物の保護エステル(例えばアセトキシ)は、ポリマー形成の後で塩基加水分解等により脱保護され、炭素環式アリールアルコール、特に上記のスキームⅠに記載されたフェノールを提供することができる。

【0039】

本明細書において、アルキル基は、典型的には1から約16炭素原子、より好ましくは1から約8の炭素原子、更により好ましくは1、2、3、4、5又は6の炭素原子を有する。本明細書において、用語アルキルは、勿論環式基は少なくとも三つの炭素環員を含むが、特記のない限り、環式及び非環式基双方を意味する。

【0040】

本明細書における好ましいアルコキシ基としては、1以上の酸素結合基及び1から約16の炭素原子、より好ましくは1から約8の炭素原子及び更により好ましくは1、2、3、4、5又は6の炭素原子を有するこれらの基が挙げられる。

【0041】

好ましいアミン基としては、1以上の第一級、第二級及び/又は第三級アミン基及び1から約12の炭素原子、より好ましくは1から約8の炭素原子、更により好ましくは1、2、3、4、5又は6の炭素原子を有する基を含むアミノアルキル基が挙げられる。

【0042】

本明細書で使用される好適なヘテロ芳香族基は、1以上の縮合又は結合環典型的には1、2又は3個の環を有し、少なくとも一つの環は1、2、又は3個のN、O又はS原子を含有するもの、たとえば、8-クマリニルを含むクマリニル、8-キノリニルのようなキノリニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、オキシジゾリル、トリアゾール、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフランニル及びベンゾチアゾールであることができる。

【0043】

本明細書において使用される好適な炭素環式アリール基としては、別個の及び/又は縮合アリール基を含有する多環化合物が挙げられる。典型的な炭素環式アリール基は、1~3

10

20

30

40

50

個の別個の又は縮合環及び約 6 から 18 の炭素環原子を含有する。具体的に好ましい炭素環式アリール基としては、フェニル；1-ナフチル及び2-ナフチルを含むナフチル；ビフェニル；フェナントリル；アントラシル；及びアセナフチルが挙げられる。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 4 \end{bmatrix}$$

上記したように、本発明のポリマーは、好ましくはフォト酸レイビル基を含む1以上の繰り返し単位を含む。フォト酸レイビル基は、例えばポリマーに組み入れられる炭素環式アリール基の脱保護されたヒドロキシ置換基に結合されてもよいし、例えばフォト酸レイビル基はスキームIに描写されたポリマーのフェノール基にグラフトされてもよい。上記したように、フォト酸レイビル基は、例えば、酸レイビルエステルであり得る。フォト酸レイビル基は、また、ビニルエーテルとポリマー繰り返し単位のヒドロキシ置換基との反応により提供され得るようなアセタール基でもよい。

[0 0 4 5]

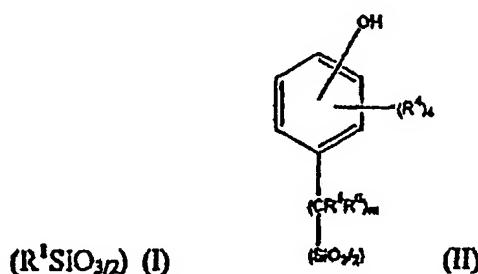
上記のように、種々のポリマー部位が、任意に置換され得る。「置換された」置換基は、1以上の可能な位置で、典型的には1、2又は3の位置において例えば、ハロゲン（特にF、C1又はBr）；シアノ；C₁～₈アルキル；C₁～₈アルコキシ；C₁～₈アルキルチオ；C₁～₈アルキルスルホニル；C₂～₈アルケニル；；C₂～₈アルキニル；ヒドロキシル；ニトロ及びC₁～₈アルカノイル、例えばアシル等のアルカノイルのような1以上の好適な基で置換され得る。

[0 0 4 6]

本発明の方法により製造された特に好ましいポリマーとしては、下記式 I 及び/又は I I 20 のモノマーにより提供された 1 以上の繰り返し単位を含有するものが挙げられる：

[0 0 4 7]

〔化 3〕



30

[0 0 4 8]

ここで、R¹は、(C₁～C₁₂)アルキル、置換(C₁～C₁₂)アルキル、(C₂～C₆)アルケニル、置換(C₂～C₆)アルケニル、フェニル、C₆(R⁷)₅、(C₁～C₆)アルキル(C₆(R⁷)₄)、(C₁～C₆)アルキル(C₆H₄OZ)、ビニル及び置換ビニルから選択され；Zは(C₁～C₆)アルキルスルホネートエステル又はアリールスルホネートエステルから選択され；それぞれのR⁷は独立してH、F、(C₁～C₆)アルキル、(C₁～C₆)アルコキシ、ハロ(C₁～C₆)アルキル、ヒドロキシハロ(C₁～C₆)アルキル又はハロ(C₁～C₆)アルコキシから選択され；それぞれのR⁴はR⁷及びOHから独立して選択され；それぞれのR⁵は独立してH又はFから選択され；それぞれのR⁶は独立してH、F、CH₃、CF₃、CH₂F₂及びCH₂Fから選択され；及びm=0～2である。

[0 0 4 9]

これらの式 I 及び IIにおいて、 $m = 0$ のとき、珪素及び芳香族環の間に化学結合があることが理解されるであろう。好ましくは $m = 0$ 又は 1 であり、より好ましくは $m = 1$ である。これらの式において、「置換アルキル」又は「置換アルケニル」とは、アルキル又はアルケニル基の 1 以上の水素が、それぞれ、1 以上の他の置換基により置換されていることを意味する。好適な置換基としては、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル；置換 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル； $(C_1 \sim C_6)$ アルコキシ；一般式 $(R^3O - C(O))^-$ を有するアルコキシ

カルボニル、ここで R^2 は下記に定義されるものである；トリフルオロメチルのようなハロ ($C_1 \sim C_6$) アルキル；($C_1 \sim C_{10}$) アルキルスルホネート；及びアリールスルホネートが挙げられるが、これらに限定されない。フッ素は、好ましいハロゲン置換基である。 R^1 についての好ましいアルキル及び置換アルキル基は、($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、置換 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル及び ($R^2O - C(O) - (C_1 \sim C_{10})$) アルキルであり、ここで R^2 は下記に定義した通りである。 R^1 についての好ましい ($C_2 \sim C_6$) アルケニル基はハロ ($C_2 \sim C_6$) アルケニル及びより好ましくはフルオロ ($C_2 \sim C_6$) アルケニルである。 R^1 が ($C_1 \sim C_6$) アルキル (C_6H_4OZ) 基であるとき、本明細書において、斯かる Z はアルキルスルホナト又はアリールスルホナト置換基、又は代替的にアリールスルホニルオキシ置換基のアルキルスルホニルオキシと称される。 Z の ($C_1 \sim C_6$) アルキルスルホネートエステル又はアリールスルホネートエステル基は、任意に水素及び特にフッ素により置換され得る。 R^1 が ($C_1 \sim C_6$) アルキル (C_6H_4OZ) であるときの好適な基としては、フェニルスルホナトベンジル、フェニルスルホナトフェニルエチル、メチルスルホナトベンジル、エチルスルホナトベンジル、プロピルスルホナトベンジル、トリフルオロメチルスルホナトベンジル、メチルスルホナトフェニルエチル、トリルスルホナトベンジル、トリルスルホナトフェニルエチル、カンファースルホナトベンジル、カンファースルホナトフェニルエチル、フェニルスルホナトフェニル、メチルスルホナトフェニル、トリルスルホナトフェニル、カンファースルホナトフェニル、エチルスルホナトフェニル、プロピルスルホナトフェニル、トリフルオロメチルスルホナトフェニル、エチルスルホナトフェニルエチル、プロピルスルホナトフェニルエチル及びトリフルオロメチルスルホナトフェニルエチル等が挙げられるが、これらに限定されない。 R^1 についての他の好適な基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、フェニル、ベンジル、フェネチル、トリル、トリフルオロメチルフェニル、メトキシフェニル、トリフルオロメトキシフェニル、ノルボルニル、シクロヘキシル、1,2,2-トリフルオロビニル等、及び好ましくはメチル、エチル、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、フェニル、ベンジル、フェネチル、トリル、トリフルオロメチルフェニル、トリフルオロメトキシフェニル、ノルボルニル、シクロヘキシル及び1,2,2-トリフルオロビニルが挙げられるが、これらに限定されない。特に好適な式 I I のモノマーとしては、ヒドロキシフェニル、ヒドロキシベンジル、及びヒドロキシフェニルエチルが挙げられるが、これらに、限定されない。 R^1 についての好適なヒドロキシハロ ($C_1 \sim C_6$) アルキル基は、 $-C(CF_3)_2OH$ が挙げられるが、これらに限定されない。

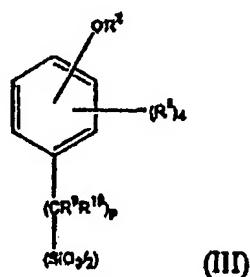
【0050】

フォトイメージ可能な組成物は、ネガ型又はポジ型であり得る。上記したように、ポジ型組成物については、そのポリマーとしては、典型的には更に、酸感受性又は開裂性基を含有する1以上のモノマーが挙げられる。重合されて斯かる基を提供することができる斯かる酸感受性モノマーとしては、下記式 I I I のものが挙げられるが、これらに限定されない：

【0051】

【化4】

40



【0052】

ここで、 R^2 は酸開裂性基；それぞれの R^3 は独立してH、F、(C₁～C₆)アルキル、(C₁～C₆)アルコキシ、ハロ(C₁～C₆)アルキル、ヒドロキシハロ(C₁～C₆)アルキル又はハロ(C₁～C₆)アルコキシから選択され；それぞれの R^3 は独立してH又はFから選択され；それぞれの R^{10} は独立してH、F、CH₃、CF₃、CHF₂及びCH₂Fから選択され；及び $p=0$ から2である。好ましくは、 $p=0$ 又は1、及びより好ましくは $p=1$ である。R³は、エチル、プロピル又はシクロヘキシルであることが好ましい。R²は任意の好適な酸開裂性基である。好適な酸開裂性基又は脱離基は、典型的には容易にカルボニウムイオンを形成するものであり、その例としては；a) -C(O)OC(CH₃)₃；-CH(CH₃)O(C₁～C₆)アルキル；-CH₂C(O)OC(CH₃)₃；-(C₆H₅O(「テトラヒドロピラニル」)又はラクトンから選択される基；b) 6以上の炭素原子を有する任意に置換された非環式アルキル部位、但し、少なくとも2つの炭素原子は第二級、第三級及び第四級炭素原子から選択され、且つここでエーテル酸素は第四級炭素原子に直接結合されている；c) 任意に置換されたフェンチル；d) 任意に置換されたフェニル；e) 置換された3, 2, 0橋かけ系；f) 任意に置換された橋かけヘテロ脂環式基；g) 3又は4個の環式炭素原子を有する任意に置換されたシクロアルキル基；及びh) 任意に置換された2, 2, 1-橋かけ系が挙げられるが、これらに限定されない。好適なラクトンには、 γ -バレロラクトンのような第三級炭素により酸素に結合されるものが含まれる。

10

20

30

30

【0053】

脱離基として好適な非環式アルキル部位としては、1、2以上の第三級炭素原子及び/又は2以上の第四級炭素原子を有するものが挙げられる。本明細書において「第二級」とは炭素原子が二つの非水素置換基(即ち、CH₂RR'ここでR及びR'は同一又は異なり及びそれぞれは水素ではない)を有することを示し；本明細書において「第三級」炭素とは炭素原子が3個の非水素置換基(即ち、CHRR'R'ここでR、R'、及びR''は同一又は異なり及びそれぞれは水素ではない)を有することを示し；本明細書において「第四級」炭素と引用されるものは炭素原子が4個の非水素置換基(即ちCRR'R''R'''ここでR、R'、R''及びR'''はそれぞれ同一又は異なり及びそれぞれは水素ではない)を有することを示す。これらの用語第二級、第三級及び第四級についてはの説明のためには、例えば、モリソン・ボイド有機化学、特に85頁(第3版、アリン及びペーコン)に記載がある。それは、第四級炭素が直接酸素に結合されていること(即ち、他の介入原子と共有結合されていない)が、しばしば好ましい。

【0054】

本発明の好ましい酸開裂性基は、飽和炭素原子だけを含有する。従って、例えば、本発明の好ましい態様においては、その基の第二級、第三級及び第四級炭素についての上記式のR、R'、R''、R'''(即ち、CH₂RR'、CHRR'R''、CRR'R'''R''')は、それぞれ飽和アルキル、典型的には(C₁～C₆)アルキル、より典型的には(C₁～C₆)アルキル、更により典型的には1、2、3又は4個の炭素原子を有するアルキルである。好ましいアルキル部位としては、結合のエーテル酸素原子に結合している1個の第四級炭素及び1以上の追加の第三級又は第四級炭素原子及び1を超えない40單環脂環式基を有するものが挙げられる。

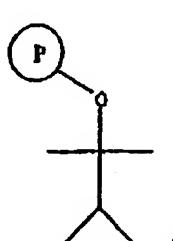
【0055】

追加の好ましいアルキル部位としては、エーテル結合の酸素原子に結合している1個の第四級炭素及び1以上の追加の第二級炭素原子及び1個の環を超えない脂環式基が挙げられる。最適には、エーテル基は炭素及び水素原子だけを含有し、二重又は三重結合は含まないであろう。より好ましいアルキル部位としては、結合のエーテル酸素原子に結合している1個の第四級炭素及び1以上の追加の第四級又は第三級炭素原子及び1を超えない單環脂環式基を有するものが挙げられる。最適には、基は炭素及び水素原子だけを含有し、二重又は三重結合は含まないであろう。特に酸素に直接結合している第四級炭素を含有する好適な脱離基としては、式(I V)～(X)、ここで、Pはポリマーを意味する、の構造 50

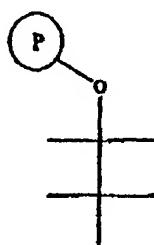
を有するものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0056】

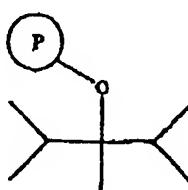
【化5】



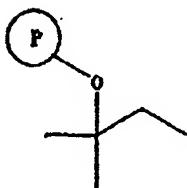
(VI)



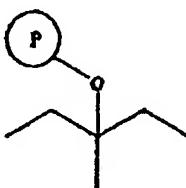
(V)



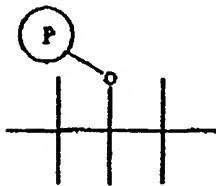
10



(VII)

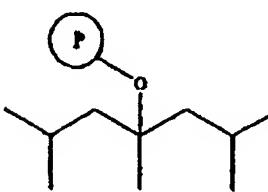


(VIII)



(IX)

20



(X)

30

【0057】

エーテル結合に直接結合している第四級炭素を有する好適な脱離基としては、2, 3 - ジメチル - 2 - プチル；2, 3, 3 - トリメチル - 2 - プチル；2 - メチル - 2 - プチル；3 - メチル - 3 - ペンチル；2, 3, 4 - トリメチル - 3 - ペンチル；2, 2, 3, 4, 4 - ペンタメチル - 3 - ペンチル；1 - メチル - 1 - シクロペンチル；1, 2 - ジメチル - 1 - シクロペンチル；1, 2, 5 - トリメチル - 1 - シクロペンチル；1, 2, 2 - ト 40 リメチル - シクロペンチル；2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - シクロペンチル；1 - メチル - 1 - シクロヘキシル；1, 2 - ジメチル - 1 - シクロヘキシル；1, 2, 6 - ト リメチル - 1 - シクロヘキシル；1, 2, 2, 6 - テトラメチル - 1 - シクロヘキシル；1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 1 - シクロヘキシル；及び2, 4, 6 - トリメチル - 4 - ヘプチルが挙げられるが、これらに限定されない。

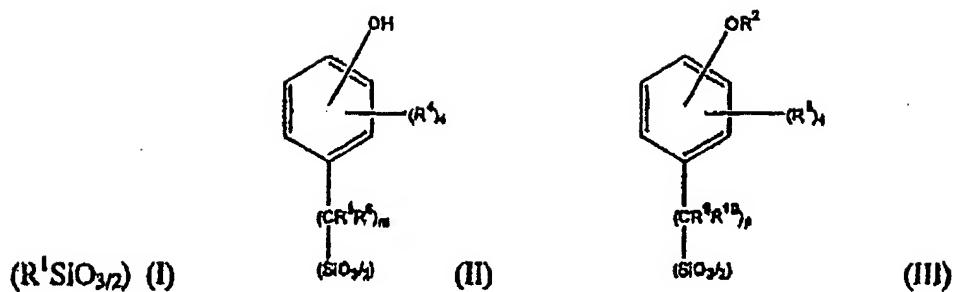
【0058】

本発明の方法により製造される追加の好ましいポリマーとしては、重合単位として式Iの1以上のモノマー、式IIの1以上のモノマー及び式IIIの1以上のモノマーを含有するものが挙げられる：

【0059】

50

【化 6】



10

[0 0 6 0]

ここで、 R^1 は($C_1 \sim C_{10}$)アルキル、置換($C_1 \sim C_{10}$)アルキル、($C_2 \sim C_6$)アルケニル、置換($C_2 \sim C_6$)アルケニル、フェニル、 $C_6(R^7)_5$ 、($C_1 \sim C_5$)アルキル($C_6(R^7)_4$)、($C_1 \sim C_5$)アルキル(C_6H_4OZ)、ビニル及び置換ビニルから選択され； Z は($C_1 \sim C_6$)アルキルスルホネートエステル又はアリールスルホネートエステルから選択され； R^2 は酸開裂基であり；それぞれの R^7 及び R^8 は、独立してH、F、($C_1 \sim C_6$)アルキル、($C_1 \sim C_6$)アルコキシ、ハロ($C_1 \sim C_6$)アルキル、ヒドロキシハロ($C_1 \sim C_6$)アルキル及びハロ($C_1 \sim C_6$)アルコキシから選択されそれぞれの R^4 は独立して R^7 及び $O H$ から選択され；それぞれの R^5 及び R^6 は独立してH又はFから選択され；それぞれの R^6 及び R^{10} は独立してH、F、 CH_3 、 CF_3 、 CHF_2 及び CH_2F から選択され； $m = 0$ から2であり；及び $p = 0 \sim 2$ である。ポジ型フォトイメージ可能組成物における使用に特に好適なポリマーは、 $m = 0$ 又は1である場合のポリマーである。より好適なのは、 $p = 0$ 又は1、及び好ましくは $p = 1$ である場合のポリマーである。

20

[0 0 6 1]

これらのポリマーにおいては、R¹基は、好適には溶解速度を減少させ又は調節するのを助ける。従って、式Iのモノマー含量を増加させることは、より少量の式Iモノマーを有する同一ポリマーと比較して、減少した溶解速度を有する本発明のポリマーを提供する。

[0 0 6 2]

一般に、式 I ~ III のモノマーは本発明のポリマーを提供する任意の比率で重合される。例えば、式 I 及び II のモノマーは I : II が 99 : 1 から 1 : 99 の任意の比率で使用され得る。式 I 及び III のモノマーは I : III が 99 : 1 から 1 : 99 の任意の比率で使用され得る。本ポリマーがポジ型フォトイメージ可能組成物において使用されるとき、式 III のモノマーは使用されるモノマーの総モルパーセントを基準にして 5 から 80 % であるのが好ましい。

30

[0 0 6 3]

本発明の珪素含有ポリマーは、典型的には500から200,000ダルトンの分子量を有し、好ましくは1000から100,000ダルトンの分子量を有する。

[0 0 6 4]

1つを超える珪素含有ポリマーが本フォトイメージ可能組成物に使用され得ることは、当業者により認識されるであろう。従って、本フォトイメージ可能組成物は1又は2以上の珪素含有ポリマーを含むことができる。2以上の珪素含有ポリマーが使用されるとき、少なくとも一つは、本発明の珪素含有ポリマーである。残りの珪素含有ポリマーは、慣用の珪素含有ポリマー又は本発明のポリマーである。このようにして、ポリマーのブレンドは、本フォトイメージ可能組成物に有益に使用される。斯かるブレンドには、本珪素含有ポリマーと珪素非含有ポリマーとのブレンドがある。その具体的比率は、組み合わされる具体的なポリマー及び望まれる特性（溶解速度、エッチング抵抗、フォトスピード等）に依存するであろうし、当業者の能力の範囲内である。

40

[0 0 6 5]

フォト酸発生剤及びフォト塩基発生剤をはじめとするが、これらに限定されない多岐に亘る 50

るフォト活性成分が本発明のフォトイメージ可能組成物に使用され得る。フォト酸発生剤が好ましい。1を超えるフォト活性成分が、本発明のフォトイメージ可能組成物において有益に使用され得ることは、当業者により認識されるであろう。

[0 0 6 6]

本発明に有用なフォト塩基発生剤は、典型的には約320から420ナノメートルであるが、他の波長でも好適である、光線で露光されて塩基を発生する任意の化合物である。好適なフォト塩基発生剤としては：カルバミン酸ベンジル、カルバミン酸ベンゾイン、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、アルファ-ラクタム、N-(2-アリルエテニル)アミド、アリールアジド化合物、N-アリールホルムアミド及び4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンが挙げられる 10 が、これらに限定されない。

[0 0 6 7]

本発明に有用な、フォト酸発生剤は、典型的には約320から420ナノメートルであるが、他の波長でも好適である、光線で露光されて酸を発生する任意の化合物である。好適なフォト酸発生剤としては、ハロゲン化トリアジン、オニウム塩、スルホン化エステル及びハロゲン化スルホニルオキシジカルボキシミドが挙げられる。

[0 0 6 8]

トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - 1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - 1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3, 4, 5 - トリメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3, 4, 5 - トリメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3 - クロロ - 1 - フェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン及び2 - (3 - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス (トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン等が挙げられる。本発明に有用な他のトリアジンタイプフォト酸発生剤は、本明細書において参照され、挿入される米国特許第5, 366, 846号において開示される。

【0069】

20

s - トリアジン化合物は、ある種のメチル - ハロメチル - s - トリアジンとある種のアルデヒド又はアルデヒド誘導体との縮合反応生成物である。斯かるs - トリアジン化合物は、米国特許第3, 954, 475号及びワカバヤシ等の日本化学会誌、第42巻、2924～30頁(1969年)に開示された手順に従い調製され得る。

【0070】

弱求核性アニオンとのオニウム塩は、本発明のフォト酸発生剤としての使用に特に好適である。斯かるアニオンの例としては、二価から五価の金属又は非金属、例えば、アンチモン、スズ、鉄、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スカンジウム、クロム、ハフニウム、銅、ホウ素、リン及び砒素、のハロゲン錯体アニオンが挙げられる。好適なオニウム塩の例としては：ジアリール - ジアゾニウム塩及び周期律表のVA及びB族、IIA及びB及びI族のオニウム塩、例えば、ハロニウム塩、第四級アンモニウム塩、ホズホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩及びスルホキソニウム塩又はセレニウム塩が挙げられるが、これらに限定されない。好適なオニウムの例は、米国特許第4, 442, 197号；第4, 603, 101号；第4, 624, 912号に開示され、その開示全体が参照され、本明細書に挿入される。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のスルホニウム塩が、好ましい。

30

【0071】

本発明のフォト酸発生剤として有用なスルホン化エステルには、スルホニルオキシケトンがある。好適なスルホン化エステルとしては：ベンゾイントシレート、t - プチルフェニルアルファ - (p - トルエンスルホニルオキシ) - アセテート及びt - プチルアルファ - (p - トルエンスルホニルオキシ) - アセテートが挙げられるが、これらに限定されない。斯かるスルホン化エステルは、本明細書において参照され、挿入されるJournal of Photopolymer Science and Technology、第4巻、No. 4、3337～340頁(1991年)において開示される。

40

【0072】

本発明のフォト酸発生剤として有用な好適なハロゲン化スルホニルオキシジカルボキシミドとしては：1 ((トリフルオロメチル)スルホニル)オキシ - 1H - ピロール - 2, 5 - ジオン；N - ((ペルフルオロオクタンスルホニル)オキシ) - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシミド；N - ((トリフルオロメチルスルホニル)オキシ) - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシミド；1 - ((トリフルオロメチル)スル

50

ホニル) オキシ) - 2, 5 - ピロリジンジオン; 3 a, 4, 7, 7 a - テトラヒドロ - 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 4, 7 - メタノ - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - ベンズ (f) イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 3, 4 - ジメチル - 1 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - ピロール - 2, 5 - ジオン; 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - ベンズ (デ) イソキノリン - 1, 3 (2 H) - ジオン; 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 3 a, 4, 7, 7 a - テトラヒドロ - 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 4, 7 - エボキシ - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 2, 6 - ビス - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - ベンゾ (1, 2 - c : 4, 5 - c') ジピロール - 1, 3, 5, 7 (2 H, 6 H) - テトロン; ヘキサヒドロ - 2, 6 - ビス - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 4, 9 - メタノ - 1 H - ピロロ (4, 4 - g) イソキノリン - 1, 3, 5, 7 (2 H, 3 a H, 6 H) - テトロン; 1, 8, 8 - トリメチル - 3 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 3 - アザビシクロ (3. 2. 1) オクタン - 2, 4 - ジオン; 4, 7 - ジヒドロ - 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 4, 7 - エボキシ - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 3 - (1 - ナフタレン) - 4 - フェニル - 1 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - ピロール - 2, 5 - ジオン; 3, 4 - ジフェニル - 1 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - ピロール - 2, 5 - ジオン; 5, 5' - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル) エチリデン) ビス (2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; テトラヒドロ - 4 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 2, 6 - メタノ - 2 H - オキシレノ (f) イソインドール - 3, 5 (I a H, 4 H) - ジオン; 5, 5' - オキシビス - 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 4 - メチル - 2 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - イソインドール - 1, 3 (2 H) - ジオン; 3, 3, 4, 4 - テトラメチル - 1 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 2, 5 - ピロリジンジオン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。ハロゲン化スルホニルオキシジカルボキシイミドは 1 以上の 1 - ((トリフルオロメチル) スルホニル) オキシ) - 1 H - ピロール - 2, 5 - ジオン; N - ((ペルフルオロオクタンスルホニル) オキシ) - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド; N - ((トリフルオロメチルスルホニル) オキシ) - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド; 1 - ((トリフルオロメチルスルホニル) オキシ) - 2, 5 - ピロリジンジオン及びより好ましくは N - ((ペルフルオロオクタンスルホニル) オキシ) - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド又は N - ((トリフルオロメチルスルホニル) オキシ) - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミドを含むことが好ましい。

【0073】

40

本発明のポジ型系において、ポジ型成分は、典型的には活性放射線での露光によりレジスト材料のコーティング層において潜像を発生するに十分な量でフォトイメージ可能成分に添加される。フォト活性成分がフォト酸発生剤であるとき、その量は、樹脂の重量を基準にして 0.1 から 10 重量 % 及び好ましくは 1 から 8 重量 % の範囲である。

【0074】

本発明のネガ型系では、有用なフォト活性成分の量は、珪素含有ポリマー又はオリゴマーの架橋を触媒するのに十分な任意の量である。フォト活性成分は、典型的には組成物の重量を基準にして、0.1 から 2.5 重量 % の範囲で使用される。フォト活性成分は、0.1 から 1.5 重量 % の範囲、より好ましくは 0.1 から 1.2 重量 % の範囲、及び更により好ましくは 5 重量 % 以下の量で存在する。特に好ましい範囲は、0.1 から 5 重量 % である。

50

【0075】

本発明の組成物は、任意に1以上の有機架橋剤を含有することができる。本発明のネガ型系は、好ましくは1以上の架橋剤を含む。珪素含有ポリマー又はオリゴマーと反応する任意の芳香族又は脂肪族架橋剤は、本発明での使用に好適である。斯かる有機架橋剤は、硬化して珪素含有ポリマー又はオリゴマーと重合体網目構造を形成し、選択された溶媒への溶解性を減少させる。斯かる有機架橋剤は、モノマー又はポリマーであり得る。架橋剤の組み合わせは、本発明において成功裏に使用され得ることが当業者により認識されるであろう。

【0076】

本発明に有用な好適な有機架橋剤としては：アミン含有化合物、エポキシ含有物質、少なくとも二つのビニルエーテル基を含有する化合物、アリル置換芳香族化合物及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい架橋剤は、アミン含有化合物及びエポキシ含有物質である。

【0077】

本発明の架橋剤として有用なアミン含有物としては：メラミンモノマー、メラミンポリマー、アルキロールメチルメラミン、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、グリコルル・ホルムアルデヒド樹脂及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの樹脂は、アルコール含有溶液中でアクリルアミド又はメタクリルアミドコポリマーとホルムアルデヒドとの反応により又は代替的にN-アルコキシメチルアクリルアミド又はメタクリルアミドと他の好適なモノマーとの共重合により調製され得る。特に好適なアミンベース架橋剤としては、サイメル(CYMEL、商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130のような、サイテック社、米国、ニュージャージー州、ウェストバーティソンにより製造されたメラミン類；サイメル1123及び1125のようなベンゾグアナミン樹脂；サイメル1170、1171及び1172のようなグリコウリル樹脂；及び、また、サイテック社、米国、ニュージャージー州、ウェストバーティソンにより入手可能な尿素ベース樹脂ビートル(BEETLE、商標)60、65及び80が挙げられる。たくさん数の同様なアミンベース化合物が、種々の供給者より商業的に入手可能である。

【0078】

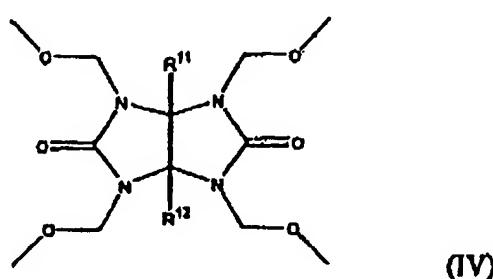
メラミンは、好ましいアミンベース架橋剤である。特に好ましいのは、アルキロールメチルメラミン樹脂である。これ樹脂は、典型的にはトリアルキロールメチルメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなアルキルである。アルキル基は1から8以上の炭素原子を有してもよいが、好ましくはメチルである。反応条件及びホルムアルデヒドの濃度に応じて、メチルエーテル同士は反応することができ、より複雑な単位を形成する。

【0079】

特に好適なアミンベース架橋剤としては、式IVの架橋剤が挙げられる：

【0080】

【化7】



【0081】

ここで、R¹¹及びR¹²は、独立してH、(C₁~C₆)アルキル及びフェニルから選択される。R¹¹及びR¹²についての好ましいアルキル基は、メチル及びプロピルであ

10

20

30

40

50

る。

【0082】

本発明において架橋剤として有用なエポキシ含有物質は、開環により重合可能な1以上のオキラン環を有する任意の有機化合物である。広く、エポキシドと呼ばれる斯かる物質としては：モノマー性エポキシ化合物及び、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式であり得るポリマー性エポキシドが挙げられるが、これらに限定されない。好ましいエポキシ架橋物質は、一般に平均で分子当たり少なくとも2個の重合性エポキシ基を有する。ポリマー性エポキシドには、末端エポキシ基（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）を有する線状ポリマー、骨格オキシラン単位（例えば、ポリブタジエンポリエポキシド）を有するポリマー及び、ペンドントエポキシ基（例えば、コポリマーのグリシジルメタクリレートポリマー）を有するポリマーが含まれる。エポキシドは、純粹な化合物ではあるが、分子当たり1又は2以上のエポキシ基を含有する一般に混合物である。

10

【0083】

有用なエポキシ含有物質は、低分子量モノマー物質及びオリゴマーから比較的高分子量ポリマーまで変動することができ、それらの主鎖及び置換基の性質は大いに変化することができる。例えば、主鎖は任意の種類でよく、置換基は室温でオキシラン環と反応性の任意の置換基を有さない任意の基である。好適な置換基としては：ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基及びホスフェート基等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0084】

20

本発明における特に有用なエポキシ含有物質には、グリシジルエーテルがある。その例は、多価フェノールとエピクロルヒドリンのような、過剰のクロロヒドリンとの反応により得られる多価フェノールのグリシジルエーテル（例えば、2,2-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)プロパンのジグリシジルエーテル）である。斯かるグリシジルエーテルには、ビスフェノールAエトキシ化ジエポキシドのようなビスフェノールAエポキシドがある。更にこの種のエポキシドの例としては、米国特許第3,018,262号において開示され、この特許は斯かるエポキシドの調製を教示する範囲において参照され、本明細書に挿入される。

【0085】

30

本発明に有用な好適なエポキシドとしては：エピクロルヒドリン、グリシドール、グリシジルメタクリレート、p-ターシャリーピチルフェノールのグリシジルエーテル（例えば、セラニーズ社からEPI-REZ5014の商品名で入手可能なもの）；ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（シェルケミカルCo.からエポン（EPON）828、エポン1004及びエポン1010；及びダウケミカルCo.からDER-331、DER-332、及びDER-334の商品表示で入手可能なもの）、ビニルシクロヘキセンジオキシド（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL-4206）、3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL-4201）、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL-4289）、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL-0400）、プロピレングリコールで変性された脂肪族エポキシ（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL-4050及びERL-4269）、ジベンテンジオキシド（例えば、ユニオンカーバイドCorp.からのERL-4269）、難燃性エポキシ樹脂（例えば、ダウケミカルCo.から入手可能なDER-580、臭化ビスフェノールエポキシ樹脂）、フェノールホルムアルデヒドノボラックの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（例えば、ダウケミカルCo.からのDEN-431及びDEN-438）及びレゾルシノールジグリシジルエーテル（例えば、コッパーズカンパニー、Inc.からのコボキサイト）が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0086】

50

少なくとも二つのビニルエーテルを含有する化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香族又はアラル脂肪族ジオールのジビニルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。斯かる物質の例としては、1から12の炭素原子を有する脂肪族ジオール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリブチレングリコール及びジメチルシクロヘキサンなどのジビニルエーテル等が挙げられる。特に有用な少なくとも二つのビニルエーテル基を有する化合物としては、エチレングリコール、トリメチレン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、レゾルシノール及びビスフェノールA等のジビニルエーテルが挙げられる。

【0087】

本発明における架橋剤として有用な好適なアリル置換芳香族化合物は、1以上のアリル置換基を含有するもの、即ち、芳香族化合物が1以上の環の位置においてアルキレン基のアリル炭素によって置換されているものである。好適なアリル芳香族には、アリルフェノールのようなアリルフェニル化合物がある。アリルフェノール架橋剤は、フェノール単位がアルキレン基のアリル炭素により1以上の環の位置で置換されている、1以上のフェノール単位を含有するモノマー又はポリマーであり得る。典型的には、アルキレン置換基はプロペニルである、即ち、フェノールは1以上のプロペニル置換基を有する。好ましいアリルフェノールとしては、フェノール及びヒドロキシベンズアルデヒド及び、塩化アリルのようなアリルハライドの重縮合物が挙げられる。多くの好適なアリルフェノールは、例えば、ケネディーアンドクリム、Incc. (米国、ニュージャージー州、リトルシルバー)によりサーマックス (THE RMAX) SH-150ARの商品名で販売されている商業的に入手可能なアリルフェノールである。アリルフェノールを含むアリルフェニル化合物は、また、斯かる化合物の調製を教示する範囲において参照され、本明細書に挿入される米国特許第4,987,264号に開示されている。

【0088】

特に好適な有機架橋剤としては、上記式IVに記載されるもののようなメトキシメチル置換メラミン及びメトキシメチル置換グリコウリルのような1以上のメトキシメチル基を含有するものが挙げられる。ヘキサメトキシメチルメラミンは、好ましいメトキシメチル置換メラミンである。有機架橋剤の1以上の水素、より好ましくはメトキシメチル置換基中の1以上のメチル水素はハロゲン、好ましくはフッ素で置換されるのが、更に好ましい。従って、好ましい架橋剤には、1以上のメトキシフルオロメチル及び/又はメトキシジフルオロメチル置換基を有するものがあげられる。好ましいフッ素化架橋剤の例としては、ヘキサメトキシフルオロメチルメラミン及びヘキサメトキシジフルオロメチルメラミンのようなメトキシフルオロメチル-及びメトキシジフルオロメチル-置換メラミン及びグリコウリルが挙げられる。また、好適なのは、フッ化ホキシ架橋剤である。ある種の用途について、架橋剤はフッ素化されているものが好ましい。

【0089】

本発明の組成物は、單一種の有機架橋剤のみ、例えば、アミン含有架橋剤のみを好適に含むことができ、又は2以上の異なる架橋剤を含有することができる。有機架橋剤の組み合わせが本発明において使用されるとき、その組み合わせはアミン含有化合物及びエポキシ含有化合物を含むことが好ましい。本発明の組成物における有機架橋剤の濃度は、比較的広い範囲内で変動し得る。好適な有機架橋剤濃度が架橋剤の反応性及びその組成物の具体的用途等の要因により変動し得ることは当業者により認識されるであろう。典型的には、架橋剤は組成物の総重量を基準にして0.1から80重量%、好ましくは0.5から50%の範囲、より好ましくは1から25%に範囲の量で存在する。架橋剤は、本発明の組成物において使用されるのが好ましい。

【0090】

本発明のフォトイメージ可能な組成物は、任意に更に1以上の追加の成分を含むことができるが、それらは溶媒、耐光剤、可塑剤、界面活性剤、塩基添加剤、スピードエンハンサー、充填剤及び染料等であるが、これらの限定されない。ポジ型系においては、塩基添加剤は、典型的には本組成物のフォトスピードを調整するのに使用される。斯かる任意の

10

20

20

30

40

40

50

添加剤は、比較的大濃度で使用され得る充填剤及び染料を除き、例えば、組成物の乾燥成分の総重量を基準にして5から30重量%の量で、フォトレジスト組成物において比較的小濃度で存在するであろう。

【 0 0 9 1 】

本発明のフォトイメージ可能組成物は、当業者により容易に調製され得る。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジスト成分、即ち、ポリマーバインダー及びフォト活性成分を好適な溶媒中で溶解させることにより調製され得る。斯かる好適な溶媒としては：乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-エトキシエチルプロピオネート、2-ヘプタノン、 α -ブチロラクトン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 9 2 】

典型的には、フォトレジスト組成物の固体分は、組成物の総重量を基準にして約5から約35重量%で変化する。レジンバインダー及びフォト活性成分は、フィルムコーティング層及び良好品質の潜像及びレリーフイメージの形成を提供するのに十分な量で存在すべきである。

【 0 0 9 3 】

斯かるフォトレジスト組成物は、スピニング、浸漬及びローラーコーティング等の任意の公知の手段で基体に塗布され得る。組成物がスピントーニングにより塗布されるとき、コーティング溶液の固体分は、利用される特有のスピニング装置、溶液の粘度、スピナーのスピード及びスピニングに許容される時間量に基づき望ましいフィルム厚さを提供するよう調整され得る。

20

【 0 0 9 4 】

上記したように本フォトイメージ可能な組成物は、二層フォトレジスト系において上部層としての使用に特に好適である。斯かる系において、慣用のフォトレジストの下部層は、ノボラックポリマーベースレジスト、不活性ポリアリールエーテルスルホンコポリマーベースレジスト又はポリヒドロキシスチレンベース熱架橋性系のようなものである。斯かる下部層は、典型的には上記手順のいずれかを使用して基体に塗布され又はコートされる。下部層は、230°Cにおいて2分間等で、ハードベークされ、その後に本フォトイメージ可能組成物が硬化下部層にコートされる。下部層は、好ましくは、アントラセン染料のようなUV吸収成分を、光学濃度及びエッティング性能に十分な量を含有する。下部層は、典型的には0.4から1μmの厚さを有する。本フォトイメージ可能組成物の上部層の厚さは、典型的には0.05から1μm、好ましくは0.1から0.5μm及びより好ましくは0.1から0.3μmである。

30

【 0 0 9 5 】

下部層にコートされた後で、本フォトイメージ可能組成物の上部層は、任意の溶媒を除去するため加熱により乾燥される（ベークされる）。コーティングは、好ましくは粘性がなくなるまで乾燥される。その後、慣用の仕様でマスクを通してイメージングされる。露光は、フォトレジストのフォト活性成分を有効に活性化しレジストコーティング層にパターン化されたイメージを生成すれば十分であり、より具体的には、露光エネルギーは露光機器及びフォトレジスト組成物に応じて典型的には約1から100mJ/cm²の範囲である。

40

【 0 0 9 6 】

本発明のフォトイメージ可能組成物は、248、193、157nm及び11~15nmのような多様な露光波長により活性化され得る。しかしながら、本発明のフォトイメージ可能組成物は、限定はされないが、可視、e-ビーム、イオンビーム及びX線等の他の放射線源と共に使用され得る。

【 0 0 9 7 】

露光に引き続き、組成物のフィルム上部層は、好ましくは約70°Cから160°Cの範囲の温度においてベークされる。その後、上部層フィルムは現像されてエッティングパターンを

50

形成する。露光レジストフィルムは、水酸化テトラアルキルアンモニウムのような水酸化第四級アンモニウム溶液、好ましくは0.15から0.26N水酸化テトラメチルアンモニウム；エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン又はメチルジエチルアミンのような種々のアミン溶液；ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのようなアルコールアミン；ピロール及びピリジン等の環式アミンのような極性現像液、好ましくは水性ベース現像液を採用することによりポジ型として作用する。当業者は、与えられた系についてどの現像手順が使用されるべきかを理解するであろう。

【 0 0 9 8 】

パターンは、次に酸素反応性イオンエッティング法等のエッティングにより下層又は下部層に転移される。斯かる加工の後で、レジストの上部層及び下部層双方は、当分野で公知の任意の剥離手順を使用して加工基体から除去され得る。 10

【 0 0 9 9 】

本フォトイメージ可能組成物は、フォトレジストが典型的に使用される全ての用途において有用である。例えば、マイクロプロセッサー及び他の集積回路部品の生産用のシリコンウェーハ又は二酸化珪素でコートされたシリコンウェーハに塗布され得る。アルミニウム-酸化アルミニウム、砒化ガリウム、セラミック、石英、銅、ガラス、スピノン（spinn-on）有機誘電体及びスピノン又は化学蒸着無機誘電体等が、また、本発明のフォトレジスト組成物用の基体として好適に採用され得る。キャップ層及びエッチストップ等の他の化学蒸着層もまた、基体として使用され得る。

【 0 1 0 0 】

代替的に、本組成物は、また、光導波路の製造のようなオプトエレクトロニクス用途に使用され得る。「光導波路」とは、二次元基体表面を横断して光放射線を透過させる任意の装置を意味する。好適な光導波路としては、スプリッター、カッpler、スペクトルフィルター、偏光子、アイソレーター及び波長分割多重送信構造体等が挙げられるが、これらに限定されない。斯かる導波路は、また、電子光学、熱光学又は音響光学装置についてのような増幅及び切り替えのような活性機能性を含有することができる。増幅器として有用であるためには、本導波路は、典型的には1以上のドープ剤を含有する。エルビウムは、ドープ剤の例である。斯かるドープ剤は、当分野で良く知られている。従って、増幅器としての使用に好適な本導波路は、1以上のドープ剤を含む。 20

【 0 1 0 1 】

本発明の導波路は、個々の導波路として又は配列された導波路として製造され得る。斯かる導波路が配列として調製されるかどうかは、具体的な用途に依存し、当業者の能力の範囲内である。 30

【 0 1 0 2 】

一態様において、光導波路は、限定はされないが、スクリーンコーティング（又はスクリーンプリントイング）、カーテンコーティング、ローラーコーティング、スロットコーティング、スピノンコーティング、フラッドコーティング（flat coat coating）、静電スプレー、スプレーコーティング、浸漬コーティング又はドライフィルムとしての任意の手段により、基体上に本組成物の層を最初に堆積させることにより調製され得る。本発明の組成物がスプレーコートされるとき、加熱スプレーガンが、任意に使用され得る。本組成物の粘度は、粘度変性剤、チキソトローブ剤及び充填剤等によりそれぞれの塗布方法についての要件に合致するよう調整され得る。導波路を支持するために好適な任意の基体が、本組成物と共に使用され得る。好適な基体としては、プリント配線基板及び集積回路のような電子装置の製造において使用される基体が挙げられるが、これらに限定はされない。特に好適な基体としては、積層体表面及び銅張り板表面、プリント配線基板内部層及び外部層、集積回路の製造に使用されるウェーハ及び液晶ディスプレー（「LCD」）ガラス基体等が、挙げられる。 40

【 0 1 0 3 】

コートされた基体は、典型的にはベーキング等により硬化され、任意の溶媒を除去する。斯かる硬化は、選ばれた特定の溶媒に依存して多様の温度を探り得る。好適な温度は、実 50

質的に存在する任意の溶媒を除去するに十分である任意のものである。典型的には、硬化は、室温（即ち、25℃）から170℃の任意の温度においてなされ得る。斯かる硬化は、5秒から30分の期間にわたり生じる。斯かる硬化は、オープン中で又はホットプレート上で基体を加熱することにより実施されることができる。

【 0 1 0 4 】

硬化の後、基体上に析出される本組成物の層は、それから適当なアートワーク又はマスクを通して化学線での露光によりイメージされる。露光に統いて、組成物は、それから40℃から170℃の温度において硬化される。硬化時間は変化し得るが、一般的には約30秒から約1時間である。理論に拘束されるわけではないが、化学線での放射に際してシルセスキオキサンオリゴマーは、特に任意の架橋剤と架橋する。露光領域は、非露光領域よりも難溶性とされる。従って、非露光領域は、基体上に露光領域だけを残して好適な溶媒、水性現像液又は溶媒・水混合物との接触により除去され得る。好適な水性現像液としては、水中の水酸化ナトリウム及び水中の水酸化カリウムのような水酸化アルカリ金属並びに水中の水酸化テトラアルキルアンモニウムが挙げられる。斯かる現像液は、典型的には水中0.15から0.26Nの水酸化テトラアルキルアンモニウムのような、0.1から0.3Nの濃度で使用される。現像液の選択は、当業者の能力の範囲内である。斯かる現像は、室温から約100℃のような多様な温度においてなされ得る。斯かる現像時間は、除去される物質及び使用温度に依存するが、一般的には約10秒から約1時間である。

10

【 0 1 0 5 】

現像に統いて、本導波路は、最終硬化工程又はリフロー工程に供されることがある。斯かる最終硬化工程においては、導波路は、空気、又は窒素又はアルゴンのような不活性雰囲気において130℃から225℃の温度において加熱され得る。斯かる最終硬化工程は、残存溶媒の除去を促進するとともに、架橋の程度を増加すること等によりシルセスキオキサンポリマーからのヒドロキシル基の除去を促進し、表面粗さを減少する等の導波路プロフィールを変更し、物質の光学透過特性を改善する。

20

【 0 1 0 6 】

光導波路は、典型的にコア及びクラッドを有し、そのクラッドは、コアに比べて低い屈折率を有する。特に有用な導波路は、1.4から1.55の屈折率を有するコアを有する。典型的には、好適なクラッドは、1.3から1.54の屈折率を有する。

30

【 0 1 0 7 】

クラッド層は最初に基体上に堆積されるのが好ましい。もしもクラッド層がフォト硬化性又は熱硬化性であるならば、それは第一工程においてプランケット硬化され得る。フォト限定性コア材はクラッド層上に堆積され、イメージされ、非露光領域が任意に除去される。第二クラッド層は、その後イメージされた導波路上に堆積される。第二クラッド層は、第一クラッド層と同一又は異なっても良い。しかしながら、第一クラッド層及び第二クラッド層の屈折率は、同一であるべきである。第二クラッド層は、その後硬化され、又はフォト硬化性組成物の場合においてはイメージされ、導波路構造を提供する。

【 0 1 0 8 】

シルセスキオキサンオリゴマー及びポリマーは、本光導波路のクラッド及び／又はコアにおける使用に好適である。好ましくは、本光画定性（photodefiable）組成物は、光導波路のコアを調製するのに使用される。本シルセスキオキサンオリゴマー及び1以上の有機架橋剤を含む光画定性組成物の屈折率は、選択される1以上の架橋剤及び／又はフォト活性成分の量及び種類を変化させることにより修正され得る。従って、本組成物は、選択される架橋剤の種類及び量に応じて、コア又はクラッド材として有用となり得る。

40

【 0 1 0 9 】

本明細書で記載される全ての文献が参照され、本明細書に挿入される。次の非限定的実施例は、本発明の例示である。

【 0 1 1 0 】

実施例1： α -メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランの合成

50

還流冷却器及び添加漏斗を備えた50m1二口丸底フラスコは、10分間、窒素フラッシュされ、Pd(OAc)₂ 10mg及びトリフェニルホスフィン40mg及びトルエン10m1が充填された。混合物は、室温で攪拌された。2gのp-アセトキシスチレンが透明溶液に(全て一度に)添加され、引き続き4.5gのトリクロロシランが滴下して添加された。混合物は、50℃において10時間、攪拌され、その後溶媒及び未反応出発物質は蒸留により除去された。 α -メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランの粗生成物が、¹H及び¹³C NMRにより評価され、95%の収率で生成した

【0111】

実施例2： α -メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランを使用したポリマー合成既知量の1、4-フェニレンジアミン、トリエチルアミン及び過剰のTHFの溶液は、-15℃において既知量のトルエン中に既知量の α -メチル、4-アセチルベンジルトリクロロシランを含有する三口フラスコに滴下して添加された。この溶液は低温において(-15℃)において30分間攪拌され、その後、既知量の水及びトリエチルアミン及びTHFは-5℃においてフラスコに滴下して添加された。この混合物は、更に3時間この温度において攪拌され、中性になるまで水で洗浄され、それから一晩無水硫酸ナトリウムで乾燥された。

【0112】

上記反応からの最終溶液は、モレキュラーシープ(4オングストローム)及び触媒量のトリエチルアミンの存在下、50℃において72時間、攪拌された。72時間の後、ポリマー溶液は、中性になるまで水で洗浄され、溶媒は蒸留により除去された。固体ポリマーは最少量のTHFで溶解され、水で沈殿され(2回)、50℃において、24時間、真空乾燥された。

【0113】

実施例3：フォトレジスト調製及びリトグラフィー加工
好みの二層レジスト組成物は下記のように調製され、加工された。

【0114】

上部層

上部レジスト層は、10重量%の固形分で配合された。次の成分は、混合されてレジスト組成物を提供する：ポリマー、塩基添加剤、界面活性剤及びフォト酸発生剤成分。

【0115】

ポリマー、塩基添加剤(トロジャー塩基(Troger's base))及び界面活性剤(RO-8界面活性剤)は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)の溶液として添加された。フォト酸発生剤は、乳酸エチル溶液として添加された。配合されたレジストの最終溶媒ブレンドは、90:10v/v PGMEA:乳酸エチルであった。ポリマーは、上記実施例2において製造された通りである。フォト酸発生剤成分は、総固形分(溶媒を除く全レジスト成分)の6.5重量パーセントの量のMDT及び総固形分を基準にして2.9重量パーセントの量のt-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロベンゼンスルホネートからなる。塩基添加剤(トロジャー塩基)は、総固形分を基準にして0.563重量パーセントの量で存在する。界面活性剤(RO-8、3M社製)は、総固形分を基準にして0.2重量パーセントの量で存在する。

【0116】

下部層

下部層組成物は、18.26重量パーセントの固形分で配合された。全成分は、PGMEA:乳酸エチルのいずれかの溶液として添加され、80:20v/v PGMEA:乳酸エチルの最終溶媒ブレンドとされた。

【0117】

下部層組成物は、ポリマー、架橋剤、熱酸発生剤及び界面活性剤の成分からなる。ポリマー成分は、フェノールノボラック樹脂及び、アントラセン、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート及びメチルメタクリレートを含有するコポリマーの樹脂ブレンドからなる。架橋剤は、下部層組成物の総固形分の15重量パーセントとして存在するべ

10

20

30

40

50

ンソグアナミン樹脂（サイメル1170）であった。熱酸発生剤は、総固形分の4重量パーセントとして存在するナキュア5524であった。界面活性剤は、総固形分の0.3重量パーセントとして存在するR-08であった。

【 0 1 1 8 】

組成物は、次のようにリトグラフィー加工された。下部層組成物は、シリコンウェーハにスピニコートされ、175℃において60秒硬化され、5100オングストローム厚さのコーティング層を提供する。上部層組成物は、下部層上にスピニコートされ、90℃において90秒間、ソフトベークされた。塗布レジスト層は、その後フォトマスクを通して248nm放射線で露光され、90℃において90秒間、後露光ベークされ、0.26Nアルカリ水溶液で現像された。

10

【 0 1 1 9 】

本発明の上記の記載は、それらの單なる例示であり、特許請求の範囲に記載されるような本発明の精神又は範囲から逸脱することなく変更及び修正がなされ得るものと理解される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.¹

// G 0 3 F 7/26

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/30 5 7 3
G 0 3 F 7/26 5 1 1

(74) 代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72) 発明者 ジョージ・ジー・バークレー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 5 2 2, ジェファーソン, メイン・ストリート・1 5 6 6

(72) 発明者 スバラディ・カナガサバシー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 5 4 5, シュルースベリー, ヨークシャー・テレース・3
4, アパートメント・8

(72) 発明者 マシュー・エー・キング

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 3 4, ボストン, ヒギンズ・ストリート・2 6, アパートメント・ナンバー 1

F ターム(参考) 2H025 AB16 AC01 AD01 AD03 BE00 BG00 CB33 CC20 DA11 DA29

FA03 FA12 FA17 FA41

2H096 AA25 BA01 BA11 BA20 CA05 EA02 FA01 GA08 KA02
4J246 AA03 AB06 BA020 BA12X BA120 BB010 BB012 CA270 CA39M CA53M

CA64X CA640 CA99M FA061 FA121 FA151 FA171 GB04 GD08 HA15

5F046 NA01

【外国語明細書】

1 Title of Invention

PROCESSES FOR PRODUCING SILANE MONOMERS AND POLYMERS AND
PHOTORESIST COMPOSITIONS COMPRISING SAME

2 Claims

1. A method for preparing a photoresist composition, comprising:
 - a) producing a monomer by reaction a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a silane compound and polymerizing the monomer to provide a siloxane polymer;
and
 - b) admixing the polymer with a photoactive component.
2. The method of claim 1 wherein the carbocyclic aryl compound is a substituted phenyl compound.
3. The method of claim 1 wherein the carbocyclic aryl compound has the formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-ester}$.
4. The method of claim 3 wherein the ester is $-\text{OC}(\text{=O})\text{R}$ wherein R is optionally substituted $\text{C}_{1-6}\text{alkyl}$.
5. The method of claim 3 wherein the ester is $-\text{OC}(\text{=O})\text{CH}_3$.
6. The method of any one of claims 2 through 5 wherein the phenyl group is 1,4-substituted or 1,3-substituted.
7. The method of any one of claims 1 through 6 wherein the silane compound is selected from the group consisting of a trihalosilane, a trihydroxysilane, and a trialkoxysilane.
8. The method of any one of claims 1 through 6 wherein the silane compound is a trihalosilane.
9. The method of any one of claims 1 through 6 wherein the silane compound is a trichlorosilane.

10. The method of any one of claims 1 through 9 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a phosphine reagent.

11. The method of claim 10 wherein the phosphine reagent is a triphenylphosphine.

12. The method of any one of claims 1 through 11 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a metal catalyst.

13. The method of claim 12 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a palladium compound.

14. The method of claim 13 wherein the palladium compound is a Pd(II) compound.

15. The method of any one of claims 1 through 14 wherein the siloxane polymer is obtained by polymerizing the monomer in the presence of compound having multiple reactive nitrogen moieties to provide the siloxane polymer.

16. The method of any one of claims 1 through 15 wherein the photoresist composition is a chemically-amplified positive-acting resist.

17. The method of any one of claims 1 through 15 wherein the composition is a negative-acting resist.

18. The method of any one of claims 1 through 17 further comprising applying a coating layer of the photoresist composition on a substrate; exposing the photoresist coating layer to patterned activating radiation; and developing the exposed photoresist coating layer to provide a resist relief image.

- 38 -

19. The method of claim 18 wherein an organic polymer composition is applied to the substrate and the photoresist composition is applied over the polymer composition.

20. The method of claim 18 or 19 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of less than about 300 nm.

21. The method of claim 18 or 19 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of less than about 200 nm.

22. The method of any one of claims 18 through 19 wherein the substrate is a microelectronic wafer.

23. A photoresist composition comprising a photoactive component and a siloxane polymer obtainable by producing a monomer by reaction a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a reactive silane compound and polymerizing the monomer to provide a siloxane polymer.

24. The photoresist composition of claim 23 wherein the carbocyclic aryl compound is a substituted phenyl compound.

25. The photoresist composition of claim 23 wherein the carbocyclic aryl compound has the formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-ester}$.

26. The photoresist composition of claim 25 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ wherein R is optionally substituted $\text{C}_1\text{-alkyl}$.

27. The photoresist composition of claim 25 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$.

28. The photoresist composition of any one of claims 24 through 27 wherein the phenyl group is 1,4-substituted or 1,3-substituted.

29. The photoresist composition of any one of claims 23 through 28 wherein the silane compound is selected from the group consisting of a trihalosilane, a trihydroxysilane, and a trialkoxysilane.

30. The photoresist composition of any one of claims 23 through 28 wherein the silane compound is a trihalosilane.

31. The photoresist composition of any one of claims 23 through 28 wherein the silane compound is a trichlorosilane.

32. The photoresist composition of any one of claims 23 through 31 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a phosphine reagent.

33. The photoresist composition of claim 32 wherein the phosphine reagent is a triphenylphosphine.

34. The photoresist composition of any one of claims 23 through 33 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a metal catalyst.

35. The photoresist composition of claim 34 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a palladium compound.

36. The photoresist composition of claim 35 wherein the palladium compound is a Pd(II) compound.

37. The photoresist composition of any one of claims 23 through 36 wherein the siloxane polymer is obtained by polymerizing the monomer in the presence of compound having multiple reactive nitrogen moieties to provide the siloxane polymer.

38. The photoresist composition of any one of claims 23 through 37 wherein the photoresist composition is a chemically-amplified positive-acting resist.

39. The photoresist composition of any one of claims 23 through 37 wherein the composition is a negative-acting resist.

40. A method of forming a photoresist relief image, comprising:

- (a) applying a coating layer of a photoresist of any one of claims 23 through 39 on a substrate; and
- (b) exposing and developing the photoresist layer to yield a relief image.

41. The method of claim 40 wherein an organic polymer composition is applied to the substrate and the photoresist composition is applied over the polymer composition.

42. The method of claim 40 or 41 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of less than about 300 nm.

43. The method of claim 40 or 41 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of less than about 200 nm.

44. The method of claim 40 or 41 wherein the photoresist layer is exposed with radiation having a wavelength of about 248 nm or 193 nm.

45. An article of manufacture comprising a microelectronic wafer substrate or flat panel display substrate having coated thereon a layer of the photoresist composition of any one of claims 23 through 39.

46. A method for producing a Si polymer comprising:
producing a monomer by reaction a vinyl carbocyclic aryl ester compound
with a reactive silane compound and polymerizing the monomer to provide a siloxane
polymer.

47. The method of claim 46 wherein the carbocyclic aryl compound is a
substituted phenyl compound.

48. The method of claim 46 wherein the carbocyclic aryl compound has
the formula $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-ester}$.

49. The method of claim 48 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ wherein R is
optionally substituted C_{1-6} alkyl.

50. The method of claim 48 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$.

51. The method of any one of claims 47 through 50 wherein the phenyl
group is 1,4-substituted or 1,3-substituted.

52. The method of any one of claims 46 through 51 wherein the silane
compound is selected from the group consisting of a trihalosilane, a trihydroxysilane,
and a trialkoxysilane.

53. The method of any one of claims 46 through 52 wherein the silane
compound is a trihalosilane.

54. The method of any one of claims 46 through 52 wherein the silane
compound is a trichlorosilane.

- 42 -

55. The method of any one of claims 46 through 54 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a phosphine reagent.

56. The method of claim 55 wherein the phosphine reagent is a triphenylphosphine.

57. The method of any one of claims 46 through 56 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a metal catalyst.

58. The method of claim 57 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a palladium compound.

59. The method of claim 58 wherein the palladium compound is a Pd(II) compound.

60. The method of any one of claims 46 through 59 wherein the siloxane polymer is obtained by polymerizing the monomer in the presence of compound having multiple reactive nitrogen moieties to provide the siloxane polymer..

61. A polymer obtained by a method of any one of claims 46 through 60.

62. A method for producing a Si monomer comprising:
reacting a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a reactive silane compound to provide the monomer.

63. The method of claim 62 wherein the carbocyclic aryl compound is a substituted phenyl compound.

64. The method of claim 62 wherein the carbocyclic aryl compound has the formula $\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-ester}$.

65. The method of claim 64 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ wherein R is optionally substituted $\text{C}_1\text{-alkyl}$.

66. The method of claim 64 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$.

67. The method of any one of claims 62 through 66 wherein the phenyl group is 1,4-substituted or 1,3-substituted.

68. The method of any one of claims 62 through 67 wherein the silane compound is selected from the group consisting of a trihalosilane, a trihydroxysilane, and a trialkoxysilane.

69. The method of any one of claims 62 through 67 wherein the silane compound is a trihalosilane.

70. The method of any one of claims 62 through 67 wherein the silane compound is a trichlorosilane.

71. The method of any one of claims 62 through 70 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a phosphine reagent.

72. The method of claim 71 wherein the phosphine reagent is a triphenylphosphine.

73. The method of any one of claims 62 through 72 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a metal catalyst.

74. The method of claim 73 wherein the silane compound and the carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a palladium compound.

75. The method of claim 74 wherein the palladium compound is a Pd (II) compound.

76. The method of any one of claims 62 through 75 wherein the siloxane polymer is obtained by polymerizing the monomer in the presence of compound having multiple reactive nitrogen moieties to provide the siloxane polymer

77. A monomer obtained by a method of any one of claims 62 through 76.

78. A compound that is $\text{CH}_3(\text{SiCl}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -ester.

79. The compound of claim 78 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ wherein R is optionally substituted C_{1-6} alkyl.

80. The compound of claim 78 wherein the ester is $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$.

81. The compound of any one of claims 78 through 80 wherein the phenyl group is 1,4-substituted or 1,3-substituted.

82. A method for producing a photoresist composition comprising:
providing a Si polymer by steps comprising producing a monomer by reaction a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a reactive silane compound and polymerizing the monomer to provide the Si polymer; and
admixing the polymer with a photoactive component.

3 Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to new Si-containing monomers and methods of synthesis of such monomers; polymers produced from such monomers; and photoresists that contain such polymers as a resin components. Photoresists of the invention are particularly useful for multilayer lithographic processing.

2. Background

Photoresists are photosensitive films used for transfer of images to a substrate. A coating layer of a photoresist is formed on a substrate and the photoresist layer is then exposed through a photomask to a source of activating radiation. The photomask has areas that are opaque to activating radiation and other areas that are transparent to activating radiation. Exposure to activating radiation provides a photoinduced chemical transformation of the photoresist coating to thereby transfer the pattern of the photomask to the photoresist-coated substrate. Following exposure, the photoresist is developed to provide a relief image that permits selective processing of a substrate.

A photoresist can be either positive-acting or negative-acting. For most negative-acting photoresists, those coating layer portions that are exposed to activating radiation polymerize or crosslink in a reaction between a photoactive compound and polymerizable reagents of the photoresist composition. Consequently, the exposed coating portions are rendered less soluble in a developer solution than unexposed portions. For a positive-acting photoresist, exposed portions are rendered more soluble in a developer solution while areas not exposed remain comparatively less developer soluble.

- 2 -

The increasing density of integrated circuits has created a need for higher resolution patterning capabilities. One method of improving resolution involves using a shorter wavelength light during pattern formation. Shorter wavelengths of approximately 200 to 280 nm may be obtained by using a deep UV ("DUV") source such as a mercury/xenon ("Hg/Xe") lamp with appropriate filters. Additionally, KrF (248 nm) or ArF (193 nm) excimer lasers may be used as exposure sources.

In addition to using shorter wavelengths during exposure, it is also desirable to use a thinner layer of resist. However, the major drawback of using a thin layer of resist is that the variation of resist thickness over a diffusion step on a substrate and into an etched pattern increases as the pattern size becomes smaller. This variation means that the dimensions of any pattern being imaged in the resist will vary as the step geometry is traversed. Therefore, in a single layer resist system, the lack of dimensional control on the wafer can create different line widths throughout the resist which reduces the quality of the electronic package.

To improve dimensional control, bilayer (or bilevel or multilevel) resist systems have been utilized. In a typical bilevel system, a bottom resist is first applied to a substrate to planarize wafer topography. The bottom resist is cured and a second thinner imaging top resist is then applied over the bottom resist. The top resist is then soft baked, and patterned (or imaged) using conventional resist exposure and development, followed by etch transfer of the top pattern through the bottom resist using the top resist pattern as an etch mask. See, generally, Sugiyama et al., *Positive Excimer Laser Resists Prepared with Aliphatic Diazoketones*, Soc. Plastics Eng. Conference Proceedings, pages 51-60 (Nov. 1988); and U.S. Patents 4,745,169; 5,338,818; 5,691,396; 5,731,126; 6,296,985; and 6,340,734.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have now found novel Si-containing monomer and siloxane polymers produced therefrom and methods for synthesis of these monomer and polymers.

- 3 -

Polymers produced through methods of the invention are particularly useful as a photoresist resin component.

Preferred monomer syntheses of the invention include reacting a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a reactive silane compound.

Preferably, the carbocyclic aryl compound is a substituted phenyl compound, e.g. a compound of the formula $\text{C}(\text{H}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\text{H}_2\text{O}\text{C}(\text{R})=\text{O})$. That ester group is preferably of the formula $-\text{OC}(\text{R})=\text{O}\text{R}$ wherein R is optionally substituted $\text{C}_1\text{-alkyl}$, preferably an acetyl group i.e. $-\text{OC}(\text{R})=\text{O}\text{CH}_3$. The phenyl group can be substituted in any number of positions e.g. 1,4-substituted or 1,3-substituted. The carbocyclic group also may be suitably substituted at ring positions by groups other than an alkene and ester, e.g. by halo, $\text{C}_1\text{-alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-alkyl}$, nitro, cyano, etc.

A variety of reactive silane reagents may be employed, with trihalosilanes, trihydroxysilanes, and trialkoxysilanes being preferred. Particularly preferred are trihalosilanes, especially trichlorosilane.

Preferably, the silane compound and the substituted carbocyclic aryl compound are reacted in the presence of a phosphine reagent such as a triphenylphosphine or other suitable phosphine reagent. Even more preferred is to conduct the reaction in the presence of a metal catalyst, such as a palladium reagent, particularly a $\text{Pd}(\text{II})$ compound.

The reaction preferably adds the silane reagent across the vinyl group, particularly forming a carbon-Si bond to the more substituted alkene carbon. In the case of a vinyl phenyl compound, the reaction preferably provides a benzylic silane group. More particularly, by reacting the carbocyclic aryl compound of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\text{H}_2\text{O}\text{C}(\text{R})=\text{O}$ with a trihalosilane, a preferred reaction product is $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\text{H}_2\text{O}\text{C}(\text{R})=\text{O}-\text{Si}(\text{halo})_3$. That monomer then can be polymerized to provide a siloxane polymer. As discussed below, preferred methods of polymerization include

- 4 -

polymerizing the Si-monomer in the presence of compound having multiple reactive nitrogen moieties to provide the siloxane polymer

Polymers of the Invention are particularly useful as a resin component of a photoresist composition. Typical photoresist compositions of the invention will contain a photoactive component, e.g. one or more photoacid generator compounds. Chemically-amplified positive-acting photoresists will contain a component that has one or more photoacid-labile deblocking groups, e.g. a photoacid-labile acetal or ester group such as t-butylester or adamantylester. Such photoacid-labile group(s) suitably will be substituents of silicon-containing resin, e.g. the photoacid-labile moiety may be grafted onto a phenolic group of a formed polymer, but the resist also may contain a separate component such as a separate oligomer or polymer that contains such photoacid-labile group(s). Negative-acting resists of the invention typically will contain an agent for crosslinking of one or more components of the resist, typically a separate crosslinker component such as an amine-based reagent, e.g. a melamine or benzoguanamine resin.

Photoresists of the invention are particular useful for imaging at deep UV wavelengths, particularly sub-300 nm wavelengths such as about 248 nm. Photoresists of the invention also can be imaged at shorter wavelengths, e.g. sub-200 nm such as 193 nm and 157 nm.

Photoresists of the invention are preferably employed in multilayer lithography systems. More particularly, preferred uses of resists of the invention include application of a first organic polymer coating on a substrate, e.g. a microelectronic wafer, and applying thereover a photoresist of the invention. The organic bottom layer suitably may be non-photolimageable (e.g. not contain a photoacid generator compound) but thermally crosslinked prior to application of the top resist layer. The bottom layer may comprise a phenolic polymer such as a novolac admixed with a thermal acid generator compound and a crosslinker. Use of such a bottom layer can enable application of very thin top resist layer.

- 5 -

The invention also provides methods for forming relief images, including methods for forming a highly resolved relief image such as a pattern of lines where each line has essentially vertical sidewalls and a line width of about 0.40 microns or less, and even a width of about 0.25, 0.20 or 0.16 microns or less. The invention further provides articles of manufacture comprising substrates such as a microelectronic wafer substrate, optoelectronic substrate or liquid crystal display or other flat panel display substrate having coated thereon a polymer, photoresist or resist relief image of the invention. The invention also includes methods to produce such articles of manufacture, which comprises use of a photoresist of the invention.

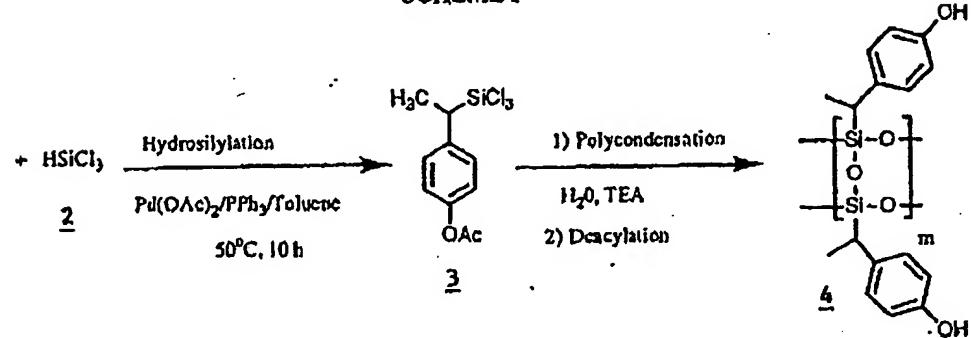
The invention also includes monomers and polymers obtainable or obtained by a method of the invention. Other aspects of the invention are disclosed infra.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As discussed above, preferred monomer syntheses of the invention include reacting a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a reactive silane compound.

The following exemplary Scheme I depicts a preferred synthesis of the invention with preferred reagents and conditions. It will be understood however that that a variety of other compounds and conditions can be employed in a similar manner as described below with respect to the exemplified compounds and conditions.

SCHEME I



- 6 -

As shown in Scheme I, vinyl, ester carbocyclic aryl compound 1 is reacted with reactive silane reagent 2, which is shown as a preferred trihalosilane reagent. As discussed above, the reaction is preferably conducted in the presence of a phosphine reagent such as a triphenylphosphine and even more preferably in the presence of a metal catalyst, such as a platinum, nickel, palladium or other suitable catalyst, preferably a palladium catalyst such as a Pd (II) reagent.

The reaction can be conducted under a variety of conditions. Optimal reaction conditions can be readily determined empirically for any particular system. One particular protocol provide charging a reaction vessel with the substituted carbocyclic aryl reagent and phosphine and metal catalyst if employed in a suitable solvent such as tetrahydrofuran or an aromatic solvent such as toluene or xylenes. To that mixture, the reactive silane reagent can be added over time, and the complete reaction mixture stirred until reaction completion, typically at an elevated temperature such as at least about 40°C, 50°C, 60°C or 70°C to provide monomer 3. See Example 1 which follows for exemplary preferred reaction conditions.

Monomer 3 then can be polymerized with itself or with other monomers to form higher order polymers. After formation of polymer 4, the ester of the carbocyclic aryl group can be cleaved (e.g. hydrolyzed) to provide the corresponding carbocyclic aryl with alcohol substitution, e.g. a phenolic group as generally exemplified by polymer 4 in Scheme I above. The ester can suitably be deprotected by treatment with strong base or other appropriate procedure. The thus produced carbocyclic aryl alcohol (e.g. phenol) also then can be further functionalized, e.g. by reaction with a vinyl ether to provide a photoacid-labile acetal group, or with acid chloride to provide a photoacid-labile ester. The value m of polymer 4 suitably can vary widely for any particular polymer, e.g. from 5 to 10,000, more typically 10, 20, 30, 40, 50, 80 or 100 to about 1,000, 2,000, 3,000, 4,000 or 5,000, at least for many photoresist applications.

- 7 -

As mentioned above, preferred methods for polymerizing a monomer produced in accordance with the invention include reacting the monomer in the presence of compound having multiple reactive nitrogen moieties to provide a siloxane polymer.

Without being bound by any theory, it is believed the poly-nitrogen compound can serve as an effective "template" onto which the reactive silane compounds reagents can link during the course of the polymerization. The nitrogen compound then substantially withdraws from the polymer matrix and is not substantially incorporated into the final polymer. Such withdrawal of the nitrogen compound is facilitated by the relatively weak Si-N bond that is believed to exist during the "templating" process. Some amounts of the nitrogen-containing compound may be incorporated into the polymer, but typically at least about 60, 70, 80 or 90 mole percent of the nitrogen-containing compound utilized in a reaction is not incorporated into the final polymer.

In a preferred aspect, a plurality of distinct silane reagents may be employed in the polymerization reaction, e.g. at least two, three or four distinct silane reagents are polymerized to provide the corresponding copolymer, terpolymer, tetrapolymer or pentapolymer. For example, one silane reagent may have a photoacid-labile substituent such as a photoacid-labile ester or acetal, and another distinct silane reagent may have a dissolution control group such as a hexafluoropropanol group. Suitably, such groups may be substituents of a carbon alicyclic or heteroalicyclic moiety of a silane reagent.

The nitrogen-containing "templating" reagent preferably comprises one or more amine groups. Primary amines are generally preferred, but secondary and even tertiary amines also will be useful.

Particularly preferred nitrogen-containing "templating" reagents are small molecules, e.g. having a molecular weight of less than about 500, more preferably a

- 8 -

molecular weight of less than about 400, 300, 200 or even 100. Such small molecules facilitate optimal positioning of the silane reagents during the polymerization.

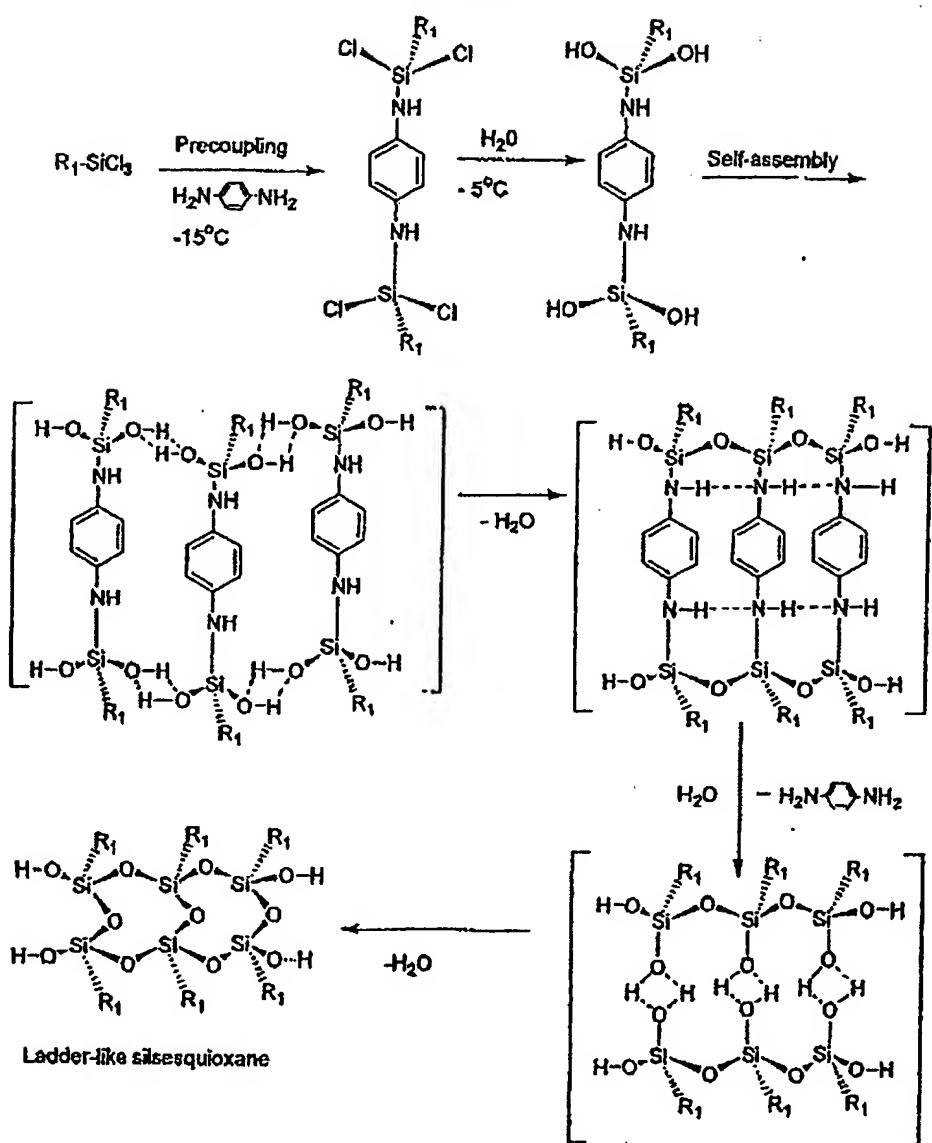
Particularly preferred nitrogen-containing "templating" reagents also have a relatively rigid structure to further optimize positioning of silane reagents during the polymerization reaction. Thus, cyclic compounds having nitrogen substitution are preferred templating reagents, such as carbon alicyclic, heteroalicyclic, carbocyclic aryl or heteroaromatic compounds having one or preferably two or more nitrogen groups either as ring members or as substituents to the cyclic compound. Carbon alicyclic, heteroalicyclic, carbocyclic aryl or heteroaromatic compounds having multiple amine substituents are particularly preferred. An especially preferred templating reagent is a diamine phenyl compound.

While such more rigid templating reagents may be particularly preferred for at least some applications, non-cyclic templating reagents also will be effective such as a noncyclic C₁₋₁₂ alkyl or C₁₋₁₂ alkoxy having one or more nitrogen moieties, particularly amine moieties.

The following Scheme II depicts a preferred polymerization method as discussed above. For the purposes of exemplification only, particularly preferred compounds, reagents and conditions are depicted in the following Scheme II, and as with Scheme I, it will be understood that a variety of other compounds and conditions can be employed in a similar manner as described below with respect to the exemplified compounds and conditions. For instance, in Scheme II below, a number of preferred silane reagent substituents (R₁) that are not displaced during the reaction are depicted; a wide variety of other non-displaced substituents also may be employed. Scheme II also depicts the particularly preferred nitrogen-containing templating reagent of 1,4-diamine phenyl, but a variety of other templating reagents also may be employed.

- 9 -

SCHEME II



- 10 -

Thus, as shown in the above Scheme II, reactive silane compound $R_1\text{-SiCl}_3$ wherein R_1 is preferably the protected carbocyclic aryl group shown in Scheme I above, is admixed with the compound having multiple nitrogen groups (1,4-diaminophenyl). Suitably, the silane and templating compounds are admixed at reduced temperatures e.g. 0°C or less and in a suitable solvent such as tetrahydrofuran or other ether, or an aromatic solvent such as toluene, xylenes, and the like.

Preferably the reaction is conducted in the presence of base, e.g. an organic base such as triethylamine. Suitably, the nitrogen-containing compound can be added over time to a reaction vessel charged with one or more silane reagents.

After the reaction addition is complete, a slight molar excess (relative to silane reagent(s)) of water can be added to the reaction mixture to promote the self-assembly reaction. The reaction mixture then may be stirred and significantly neutralized by addition of water and dried, e.g. by addition of anhydrous sodium sulfate with overnight stirring.

Removal of the complexed nitrogen-containing templating reagent can be accomplished by the further addition of water and base (e.g. an organic base such as triethylamine) and increased reaction temperature, e.g. to above room temperature such as to about 40°C, 50°C, 60°C, 70°C or greater. The reaction mixture can be agitated at such elevated temperature until reaction completion, e.g. 12, 24, 26, 48, 74 or more hours. At that point, the reaction mixture can be neutralized and the polymer isolated, washed and dried. See Example 2 which follows for exemplary preferred reaction conditions.

As discussed above, the protected ester (e.g. acetoxy) of the silyl compound can be deprotected such as by basic hydrolysis after formation of the polymer to provide the carbocyclic aryl alcohol, particularly the phenol as depicted in Scheme I above.

- 11 -

As referred to herein, alkyl groups typically have from 1 to about 16 carbon atoms, more preferably 1 to about 8 carbon atoms, still more preferably 1, 2, 3, 4, 5, or 6 carbon atoms. As used herein, the term alkyl unless otherwise modified refers to both cyclic and noncyclic groups, although of course cyclic groups will comprise at least three carbon ring members.

Preferred alkoxy groups as referred to herein include those groups having one or more oxygen linkages and from 1 to about 16 carbon atoms, more preferably from 1 to about 8 carbon atoms, and still more preferably 1, 2, 3, 4, 5 or 6 carbon atoms.

Preferred amine groups include aminoalkyl groups include those groups having one or more primary, secondary and/or tertiary amine groups, and from 1 to about 12 carbon atoms, more preferably 1 to about 8 carbon atoms, still more preferably 1, 2, 3, 4, 5, or 6 carbon atoms.

Suitable heteroaromatic groups as referred to herein may have one or more fused or linked rings typically 1, 2 or 3 rings and at least one ring containing 1, 2 or 3 N, O or S atoms such as coumarinyl including 8-coumarinyl, quinolinyl including 8-quinolinyl, pyridyl, pyrazinyl, pyrimidyl, furyl, pyrrolyl, thieryl, thiazolyl, oxazolyl, oxidazolyl, triazole, imidazolyl, indolyl, benzofuranyl and benzothiazole.

Suitable carbocyclic aryl groups as referred to herein include multiple ring compounds that contain separate and/or fused aryl groups. Typical carbocyclic aryl groups contain 1 to 3 separate or fused rings and from 6 to about 18 carbon ring atoms. Specifically preferred carbocyclic aryl groups include phenyl; naphthyl including 1-naphthyl and 2-naphthyl; biphenyl; phenanthryl; anthracyl; and acenaphthyl.

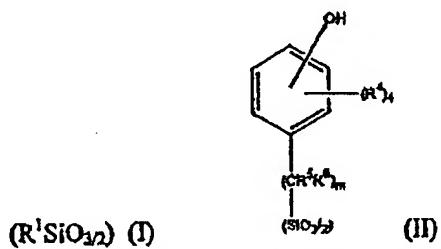
As discussed above, polymers of the invention preferably comprise one or more repeat units that comprise a photoacid-labile group. The photoacid-labile group may be e.g. linked to the deprotected hydroxy substituent of the carbocyclic aryl group incorporated into the polymer, e.g. the photoacid-labile group may be grafted

- 12 -

onto the phenolic group of the polymer depicted in Scheme I.. As discussed above, the photoacid-labile group may be e.g. an acid-labile ester. The photoacid-labile group also may be e.g. an acetal group such as may be provided by reaction of a vinyl ether with a hydroxy substituent of a polymer repeat unit.

As discussed, various polymer moieties may be optionally substituted. A "substituted" substituent may be substituted at one or more available positions, typically 1, 2, or 3 positions by one or more suitable groups such as e.g. halogen (particularly F, Cl or Br); cyano; C₁₋₈ alkyl; C₁₋₈ alkoxy; C₁₋₈ alkylthio; C₁₋₈ alkylsulfonyl; C₂₋₈ alkenyl; C₂₋₈ alkynyl; hydroxyl; nitro; alkanoyl such as a C₁₋₆ alkanoyl e.g. acyl and the like; etc.

Particularly preferred polymer produced by methods of the Invention include those that contain one or more repeat units provided by monomers of the following formulae I and/or II:



wherein R¹ is selected from (C₁-C₁₂)alkyl, substituted (C₁-C₁₂)alkyl, (C₂-C₆)alkenyl, substituted (C₂-C₆)alkenyl, phenyl, C₆(R⁷)₅, (C₁-C₅)alkyl(C₆(R⁷)₄), (C₁-C₅)alkyl(C₆H₄OZ), vinyl and substituted vinyl; Z is selected from (C₁-C₆)alkylsulfonate ester or arylsulfonate ester; each R⁷ is independently selected from H, F, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, halo(C₁-C₆)alkyl, hydroxy-halo(C₁-C₆)alkyl or halo(C₁-C₆)alkoxy;

each R^4 is independently selected from R^7 and OH; each R^5 is independently selected from H or F; each R^6 is independently selected from H, F, CH_3 , CF_3 , CHF_2 , and CH_2F ; and $m = 0-2$.

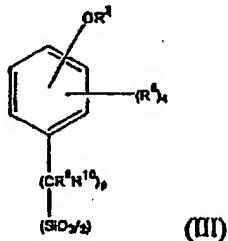
- 13 -

In those formulae I and II, when $m = 0$, it will be appreciated that there is a chemical bond between the silicon and the aromatic ring. It is preferred that $m = 0$ or 1, and more preferably $m = 1$. In those formulae, by "substituted alkyl" or "substituted alkenyl" it is meant that one or more hydrogens of the alkyl or alkenyl group, respectively, is replaced by one or more other substituents. Suitable substituents include, but are not limited to, (C_1-C_6) alkyl; substituted (C_1-C_6) alkyl; (C_1-C_6) alkoxy; alkoxy carbonyls having the general formula $(R^2O-C(O))$ - wherein R^2 is as defined herein below; halo; halo (C_1-C_6) alkyl such as trifluoromethyl; (C_1-C_{10}) alkylsulfonate; and arylsulfonate. Fluorine is a preferred halogen substituent. Preferred alkyl and substituted alkyl groups for R^1 are (C_1-C_{10}) alkyl, substituted (C_1-C_{10}) alkyl, and $(R^2O-C(O))-(C_1-C_{10})$ alkyl, wherein R^2 is as defined herein below. Preferred substituted (C_2-C_6) alkenyl groups for R^1 are halo (C_2-C_6) alkenyl, and more preferably fluoro (C_2-C_6) alkenyl. When R^1 is a (C_1-C_5) alkyl (C_6H_4OZ) group, as used herein, such Z is referred to as an alkylsulfonyato or arylsulfonyato substituent, or alternatively as alkylsulfonyloxy or arylsulfonyloxy substituent. The (C_1-C_6) alkylsulfonate ester or arylsulfonate ester groups of Z may optionally be substituted, such as by halogen, and particularly fluorine. Suitable groups where R^1 is a (C_1-C_5) alkyl (C_6H_4OZ) include, but are not limited to, phenylsulfonatobenzyl, phenylsulfonyatophenylethyl, methylsulfonatobenzyl, ethylsulfonatobenzyl, propylsulfonatobenzyl, trifluoromethylsulfonatobenzyl, methylsulfonatophenylethyl, tolylsulfonatobenzyl, tolylsulfonatophenylethyl, camphorsulfonatobenzyl, camphorsulfonatophenylethyl, phenylsulfonatophenyl, methylsulfonatophenyl, tolylsulfonatophenyl, camphorsulfonatophenyl, ethylsulfonatophenyl, propylsulfonatophenyl, trifluoromethylsulfonatophenyl, ethylsulfonatophenylethyl, propylsulfonatophenylethyl, trifluoromethylsulfonatophenylethyl, and the like. Other suitable groups for R^1 include, but are not limited to, methyl, ethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluorooethyl, phenyl, benzyl, phenethyl, tolyl, trifluoromethylphenyl, methoxyphenyl, trifluoromethoxyphenyl, norbornyl, cyclohexyl, 1,2,2-trifluorovinyl, and the like, and preferably methyl, ethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, pentafluoroethyl, phenyl, benzyl, phenethyl, tolyl, trifluoromethylphenyl, trifluoromethoxyphenyl, norbornyl, cyclohexyl, and 1,2,2-trifluorovinyl. Particularly suitable monomers of formula II include, but are not

- 14 -

limited to, hydroxyphenyl, hydroxybenzyl and hydroxyphenylcetyl. Suitable hydroxy-halo(C₁-C₆)alkyl groups for R⁷ include, but are not limited to, -C(CF₃)₂OH.

Photoimageable compositions may be negative-acting or positive-acting. As discussed above, for positive-acting composition, the polymers typically further include one or more monomers containing an acid sensitive or cleavable group. Such acid sensitive monomers that may be polymerized to provide such groups include, but are not limited to, those of the formula III



wherein R² is an acid cleavable group; each R⁶ is independently selected from H, F, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, halo(C₁-C₆)alkyl, hydroxy-halo(C₁-C₆)alkyl or halo(C₁-C₆)alkoxy; each R⁹ is independently selected from H or F; each R¹⁰ is independently selected from H, F, CH₃, CF₃, ClF₂, and CH₂F; and p = 0-2. Preferably, p = 0 or 1, and more preferably p = 1. It is preferred that R³ is ethyl, propyl or cyclohexyl. R² may be any suitable acid cleavable group. Suitable acid cleavable groups or leaving groups are typically those that readily or facilely form carbonium ions and include, but are not limited to: a) a group selected from -C(O)OC(CH₃)₃; -CH(CH₃)O(C₁-C₆)alkyl; -CH₂C(O)OC(CH₃)₃; -C₅H₉O ("tetrahydropyranyl") or lactones; b) an optionally substituted noncyclic alkyl moiety having 6 or more carbon atoms, with at least 2 carbon atoms selected from secondary, tertiary and quaternary carbon atoms, and wherein the ether oxygen is directly bonded to a quaternary carbon atom; c) optionally substituted fenchyl; d) optionally substituted phenyl; e) optionally substituted 3,2,0 bridged system; f) optionally substituted bridged heteroalicyclic group; g) optionally substituted cycloalkyl group having 3 or 4 ring carbon atoms; and h) optionally substituted 2,2,1-bridged systems. Suitable lactones include those attached to the oxygen by a tertiary carbon, such as γ -valerolactone.

- 15 -

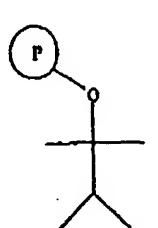
Suitable noncyclic alkyl moieties as leaving groups include those that have one, two or more tertiary carbon atoms, and/or one, two or more quaternary carbons. References herein to a "secondary" carbon indicate the carbon atom has two non-hydrogen substituents (i.e. $\text{CH}_2\text{RR}'$ where R and R' are the same or different and each is other than hydrogen); references herein to a "tertiary" carbon indicate the carbon atom has three non-hydrogen substituents (i.e. $\text{CHRR}'\text{R}''$ where R, R' and R'' are the same or different and each is other than hydrogen); and references herein to a "quaternary" carbon indicate the carbon atom has four non-hydrogen substituents (i.e. $\text{CRR}'\text{R}''\text{R}'''$ where R, R', R'' and R''' are each the same or different and each is other than hydrogen). See, for instance, Morrison and Boyd, *Organic Chemistry*, particularly at page 85 (3rd ed., Allyn and Bacon), for a discussion of those terms secondary, tertiary and quaternary. It is often preferred that a quaternary carbon is directly linked (i.e. covalently linked with no other interpose atoms) to the oxygen.

Preferred acid cleavable groups of the invention contain only saturated carbon atoms. Thus, e.g., in this preferred aspect of the invention, the groups R, R', R'', R''' of the above formulae for secondary, tertiary and quaternary carbons of the groups (i.e. the formulae $\text{CH}_2\text{RR}'$, $\text{CHRR}'\text{R}''$, $\text{CRR}'\text{R}''\text{R}'''$) are each saturated alkyl, typically ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)alkyl, more typically ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyl, still more typically alkyl having 1, 2, 3 or 4 carbons. Preferred alkyl moieties include those having 1 quaternary carbon linked to the oxygen atom of the ether linkage and one or more additional tertiary or quaternary carbon atoms and not more than a one single ring alicyclic group. Additional preferred alkyl moieties include those having 1 quaternary carbon linked to the ether oxygen atom of the linkage and one or more additional secondary carbon atoms and no more than one ring alicyclic groups. Optimally, the ether group will contain only carbon and hydrogen atoms and be free of double or triple bonds. More preferred alkyl moieties include those having one quaternary carbon linked to the ether oxygen atom of the linkage and one or more additional quaternary or tertiary carbon atoms and not more than a one single ring alicyclic group. Optimally, the group will contain solely carbon and hydrogen atoms and be free of double or triple bonds. Particularly suitable leaving groups containing a quaternary carbon bonded

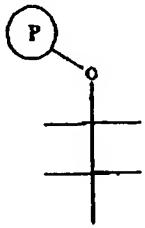
- 16 -

directly to the oxygen include, but are not limited to, those having the structures of

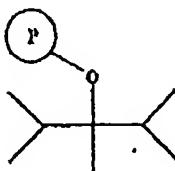
Formulae (IV) - (X), where  refers to a polymer.



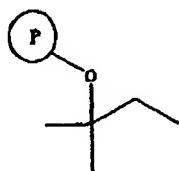
(IV)



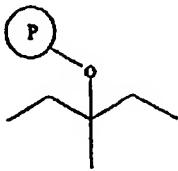
(V)



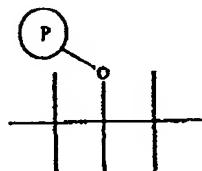
(VI)



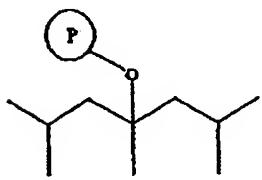
(VII)



(VIII)



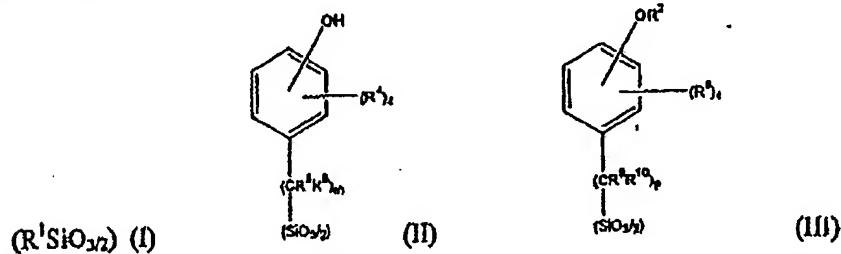
(IX)



(X)

Particularly suitable leaving groups having a quaternary carbon bonded directly to the ether linkage include, but are not limited to, 2,3-dimethyl-2-butyl; 2,3,3-trimethyl-2-butyl; 2-methyl-2-butyl; 3-methyl-3-pentyl; 2,3,4-trimethyl-3-pentyl; 2,2,3,4,4-pentamethyl-3-pentyl; 1-methyl-1-cyclopentyl; 1,2-dimethyl-1-cyclopentyl; 1,2,5-trimethyl-1-cyclopentyl; 1,2,2-trimethyl-cyclopentyl; 2,2,5,5-tetramethyl-1-cyclopentyl; 1-methyl-1-cyclohexyl; 1,2-dimethyl-1-cyclohexyl; 1,2,6-trimethyl-1-cyclohexyl; 1,2,2,6-tetramethyl-1-cyclohexyl; 1,2,2,6,6-pentamethyl-1-cyclohexyl; and 2,4,6-trimethyl-4-heptyl.

Additional preferred polymers produced by the methods of the invention include those that contain as polymerized units one or more monomers of formula I, one or more monomers of formula II and one or more monomers of formula III



wherein R¹ is selected from (C₁-C₁₀)alkyl, substituted (C₁-C₁₀)alkyl, (C₂-C₆)alkenyl, substituted (C₂-C₆)alkenyl, phenyl, C₆(R⁷)₅, (C₁-C₅)alkyl(C₆(R⁷)₄), (C₁-C₅)alkyl(C₆H₄OZ), vinyl and substituted vinyl; Z is selected from (C₁-C₆)alkylsulfonate ester or arylsulfonate ester; R¹ is an acid cleavable group; each R⁷ and R⁸ is independently selected from H, F, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, halo(C₁-C₆)alkyl, hydroxy-halo(C₁-C₆)alkyl and halo(C₁-C₆)alkoxy; each R⁴ is independently selected from R⁷ and OH; each R⁵ and R⁹ is independently selected from H or F; each R⁶ and R¹⁰ is independently selected from H, F, CH₃, CF₃, CHF₂, and CH₂F; m = 0-2; and p = 0-2. Particularly suitable polymers for use in positive acting photoimageable compositions are those wherein m = 0 or 1. More suitable are those polymers wherein p = 0 or 1, and preferably p = 1.

In those polymers, the R^1 group suitably lowers or helps control the dissolution rate. Thus, increasing the content of the monomers of formula I provides polymers of the present invention having decreased dissolution rate, as compared to the same polymer having a lesser amount of formula I monomers.

In general, the monomers of formulae I-III may be polymerized in any ratio to provide the polymers of the present invention. For example, monomers of formulae I and II may be used in any ratio of I:II from 99:1 to 1:99. Monomers of formulae I and III may be used in any ratio from of I:III from 99:1 to 1:99. When the present polymers are used in positive-acting photoimageable compositions, it is preferred that

- 18 -

the monomers of formula III are present from 5 to 80%, based on the total molar percent of the monomers used.

The silicon-containing polymers of the present invention typically have a molecular weight of 500 to 200,000 Daltons, and preferably from 1000 to 100,000 Daltons.

It will be appreciated by those skilled in the art that more than one silicon-containing polymer may be used in the present photoimageable compositions. Thus, the present photoimageable compositions may include one, two or more silicon-containing polymers. When two or more silicon-containing polymers are used, at least one is a silicon-containing polymer of the present invention. The remaining silicon-containing polymers may be conventional silicon-containing polymers or polymers of the present invention. In this way, blends of polymers may be advantageously used in the present photoimageable compositions. Such blends include blends of the present silicon-containing polymers with non-silicon-containing polymers. In these blends, any ratio of polymers is suitable. The specific ratio will depend upon the particular polymers combined and the characteristics (dissolution rate, etch resistance, photospeed, etc.) desired and are within the ability of one skilled in the art.

A wide variety of photoactive components may be used in photoimageable composition of the invention, including, but not limited to, photoacid generators and photobase generators. Photoacid generators are preferred. It will be appreciated by those skilled in that art that more than one photoactive component may be used advantageously in the photoimageable compositions of the present invention.

Photobase generators useful in the present invention are any compounds which liberate base upon exposure to light, typically at a wavelength of about 320 to 420 nanometers, however other wavelengths may be suitable. Suitable photobase generators include, but are not limited to: benzyl carbamates, benzoin carbamates, O-carbamoylhydroxyamines, O-carbamoyloximes, aromatic sulfonamides, alpha-

- 19 -

lactams, N-(2-allylphenyl)amides, arylazide compounds, N-arylformamides, and 4-(ortho-nitrophenyl)dihdropyridines.

The photoacid generators useful in the present invention are any compounds which liberate acid upon exposure to light, typically at a wavelength of about 320 to 420 nanometers, however other wavelengths may be suitable. Suitable photoacid generators include halogenated triazines, onium salts, sulfonated esters and halogenated sulfonyloxy dicarboximides.

- 20 -

tris-(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-phenyl-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-styryl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-styryl-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxystyryl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4,5-trimethoxystyryl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3-chloro-1-phenyl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3-chlorophenyl)-4,6-bis(tribromomethyl)-1,3,5-triazine and the like. Other triazine type photosacid generators useful in the present invention are disclosed in US Patent No. 5,366,846, herein incorporated by reference.

The s-triazine compounds are condensation reaction products of certain methyl-halomethyl-s-triazines and certain aldehydes or aldehyde derivatives. Such s-triazine compounds may be prepared according to the procedures disclosed in U.S. Pat. No. 3,954,475 and Wakabayashi et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 42, 2924-30 (1969).

Onium salts with weakly nucleophilic anions are particularly suitable for use as photoacid generators in the present invention. Examples of such anions are the halogen complex anions of divalent to heptavalent metals or non-metals, for example, antimony, tin, iron, bismuth, aluminum, gallium, indium, titanium, zirconium, scandium, chromium, hafnium, copper, boron, phosphorus and arsenic. Examples of suitable onium salts include, but are not limited to: diaryl-diazonium salts and onium salts of group VA and B, IIA and B and I of the Periodic Table, for example, halonium salts, quaternary ammonium, phosphonium and arsonium salts, aromatic sulfonium salts and sulfoxonium salts or selenium salts. Examples of suitable onium are disclosed in US Patent Nos. 4,442,197; 4,603,101; and 4,624,912, all incorporated

-21-

herein by reference. Sulfonium salts such as triphenylsulfonium hexafluorophosphate are preferred.

The sulfonated esters useful as photoacid generators in the present invention include sulfonyloxy ketones. Suitable sulfonated esters include, but are not limited to: benzoin tosylate, t-butylphenyl alpha-(p-toluenesulfonyloxy)-acetate, and t-butyl alpha-(p-toluenesulfonyloxy)-acetate. Such sulfonated esters are disclosed in the Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 4, No. 3,337-340 (1991), incorporated herein by reference.

Suitable halogenated sulfonyloxy dicarboximides useful as photoacid generators in the present invention include, but are not limited to:

1(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-pyrrole-2,5-dione; N-((perfluorooctanesulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide; N-((trifluoromethylsulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide; 1-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2,5-pyrrolidinedione; 3a,4,7,7a-tetrahydro-2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-4,7-methano-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-benz(f)isoindole-1,3(2H)-dione; 3,4-dimethyl-1-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-benz(de)isoquinolinc-1,3(2H)-dione; 4,5,6,7-tetrahydro-2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 3a,4,7,7a-tetrahydro-2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-4,7-epoxy-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 2,6-bis-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-benzo(1,2-c:4,5-c')dipyrrole-1,3,5,7(2H,6H)-tetrone; hexahydro-2,6-bis-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-4,9-methano-1H-pyrrolo(4,4-g)isoquinolinc-1,3,5,7(2H,3aH,6H)-tetrone; 1,8,8-trimethyl-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-3-azabicyclo(3.2.1)octane-2,4-dione; 4,7-dihydro-2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-4,7-epoxy-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 3-(1-naphthalenyl)-4-phenyl-1-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-pyrrole-2,5-dione; 3,4-diphenyl-1-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-pyrrole-2,5-dione; 5,5'-(2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene)bis(2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; tetrahydro-4-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2,6-methano-

- 22 -

2H-oxireno(f)isoindole-3,5(1aH,4H)-dione; 5,5'-oxybis-2-((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 4-methyl-2-((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione; 3,3,4,4-tetramethyl-1-((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2,5-pyrrolidinedione and mixtures thereof. It is preferred that the halogenated sulfonyloxy dicarboximides comprise one or more of 1((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-1H-pyrrole-2,5-dione; N-((perfluoroctanesulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide; N-((trifluoromethylsulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide and 1-((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2,5-pyrrolidinedione, and more preferably N-((perfluoroctanesulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide or N-((trifluoromethylsulfonyl)oxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide.

In positive-acting systems of the present invention, the photoactive components are typically added to photoimageable compositions in an amount sufficient to generate a latent image in a coating layer of resist material upon exposure to activating radiation. When the photoactive component is a photoacid generator, the amount is typically in the range of 0.1 to 10 percent by weight, based on the weight of the resin, and preferably 1 to 8 percent by weight.

In negative-acting systems of the present invention, the amount of photoactive component useful is any amount sufficient to catalyze cross-linking of the silicon-containing polymer or oligomer. The photoactive components are typically used in the range of 0.1 to 25% by weight, based on the weight of the composition. It is preferred that the photoactive component is present in an amount in the range of 0.1 to 15% by weight, more preferably in the range of 0.1 to 12% by weight, and still more preferably less than or equal to 5% by weight. A particularly suitable range is from 0.1 to 5% by weight.

The compositions of the present invention may optionally contain one or more organic cross-linking agents. Negative-acting systems of the present invention preferably include one or more cross-linking agents. Any aromatic or aliphatic cross-linking agent that reacts with the silicon-containing polymer or oligomer is suitable

- 23 -

for use in the present invention. Such organic cross-linking agents will cure to form a polymerized network with the silicon-containing polymer or oligomer, and reduce solubility in selected solvents. Such organic cross-linking agents may be monomers or polymers. It will be appreciated by those skilled in the art that combinations of cross-linking agents may be used successfully in the present invention.

Suitable organic cross-linking agents useful in the present invention include, but are not limited to: amine containing compounds, epoxy containing materials, compounds containing at least two vinyl ether groups, allyl substituted aromatic compounds, and combinations thereof. Preferred cross-linking agents include amine containing compounds and epoxy containing materials.

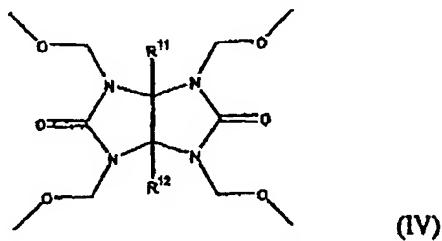
The amine containing compounds useful as cross-linking agents in the present invention include, but are not limited to: a melamine monomers, melamine polymers, alkylolmethyl melamines, benzoguanamine resins, benzoguanamine-formaldehyde resins, urea-formaldehyde resins, glycoluril-formaldehyde resins, and combinations thereof. These resins may be prepared by the reaction of acrylamide or methacrylamide copolymers with formaldehyde in an alcohol-containing solution, or alternatively by the copolymerization of N-alkoxymethylacrylamide or methacrylamide with other suitable monomers. Particularly suitable amine-based crosslinkers include the melamines manufactured by Cytec of West Paterson, New Jersey, such as CYMEL™ 300, 301, 303, 350, 370, 380, 1116 and 1130; benzoguanamine resins such as CYMEL™ 1123 and 1125; the glycoluril resins CYMEL™ 1170, 1171 and 1172; and the urea-based resins BEETLE™ 60, 65 and 80, also available from Cytec, West Paterson, New Jersey. A large number of similar amine-based compounds are commercially available from various suppliers.

Melamines are the preferred amine-based cross-linkers. Particularly preferred are alkylolmethyl melamine resins. These resins are typically ethers such as trialkylolmethyl melamine and hexaalkylolmethyl melamine. The alkyl group may have from 1 to 8 or more carbon atoms but is preferably methyl. Depending upon the

- 24 -

reaction conditions and the concentration of formaldehyde, the methyl ethers may react with each other to form more complex units.

Particularly suitable amine-based cross-linking agents include those of formula IV



wherein R¹¹ and R¹² are independently selected from H, (C₁-C₆)alkyl and phenyl. Preferred alkyl groups for R¹¹ and R¹² are methyl and propyl.

Epoxy containing materials useful as cross-linkers in the present invention are any organic compounds having one or more oxirane rings that are polymerizable by ring opening. Such materials, broadly called epoxides, include, but are not limited to: monomeric epoxy compounds, and polymeric epoxides that may be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic. Preferred epoxy cross-linking materials generally, on average, have at least 2 polymerizable epoxy groups per molecule. The polymeric epoxides include linear polymers having terminal epoxy groups (e.g., diglycidyl ether of a polyoxyalkylene glycol), polymers having skeletal oxirane units (e.g., polybutadiene polyepoxide), and polymers having pendant epoxy groups (e.g., glycidyl methacrylate polymer or copolymer). The epoxides may be pure compounds but are generally mixtures containing one, two or more epoxy groups per molecule.

Useful epoxy-containing materials may vary from low molecular weight monomeric materials and oligomers to relatively high molecular weight polymers and may vary greatly in the nature of their backbone and substituent groups. For example, the backbone may be of any type and substituent groups may be any group free of any substituents reactive with an oxirane ring at room temperature. Suitable substituents

- 25 -

include, but are not limited to: halogens, ester groups, ethers, sulfonate groups, siloxane groups, nitro groups, phosphate groups, and the like.

Particularly useful epoxy containing materials in the present invention include glycidyl ethers. Examples are the glycidyl ethers of polyhydric phenols obtained by reacting a polyhydric phenol with an excess of chlorohydrin such as epichlorohydrin (e.g., the diglycidyl ether of 2,2-bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)propane). Such glycidyl ethers include bisphenol A epoxides, such as bisphenol A ethoxylated dicyclopoxide. Further examples of epoxides of this type are described in U.S. Pat. No. 3,018,262, herein incorporated herein by reference to the extent this patent teaches the preparation of such epoxides.

Suitable epoxides useful in the present invention include, but are not limited to: epichlorohydrin, glycidol, glycidylmethacrylate, the glycidyl ether of p-tertiarybutylphenol (e.g., those available under the trade name EPI-REZ 5014 from Celanese); diglycidyl ether of Bisphenol A (e.g., those available under the trade designations EPON 828, EPON 1004 and EPON 1010 from Shell Chemical Co.; and DER-331, DER-332 and DER-334 from Dow Chemical Co.), vinylcyclohexene dioxide (e.g., ERL-4206 from Union Carbide Corp.), 3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexene carboxylate (e.g., ERL-4201 from Union Carbide Corp.), bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl) adipate (e.g., ERL-4289 from Union Carbide Corp.), bis(2,3-epoxycyclopentyl) ether (e.g., ERL-0400 from Union Carbide Corp.), aliphatic epoxy modified with polypropylene glycol (e.g., ERL-4050 and ERL-4269 from Union Carbide Corp.), dipentene dioxide (e.g., ERL-4269 from Union Carbide Corp.), flame retardant epoxy resins (e.g., DER-580, a brominated bisphenol type epoxy resin available from Dow Chemical Co.), 1,4-butanediol diglycidyl ether of phenolformaldehyde novolak (e.g., DEN-431 and DEN-438 from Dow Chemical Co.), and resorcinol diglycidyl ether (e.g., KOPOXITE from Koppers Company, Inc.).

Compounds containing at least two vinyl ether groups include, but are not limited to divinyl ethers of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic diols.

- 26 -

Examples of such materials include divinyl ethers of aliphatic diols having from 1 to 12 carbon atoms, polyethylene glycols, propylene glycols, polybutylene glycols, dimethylcyclohexanes, and the like. Particularly useful compounds having at least two vinyl ether groups include divinyl ethers of ethylene glycol, trimethylene-1,3-diol, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, resorcinol, Bisphenol A, and the like.

Suitable allyl substituted aromatic compounds useful as cross-linkers in the present invention are those containing one or more allyl substituents, that is, the aromatic compound is substituted at one or more ring positions by the allylic carbon of an alkylene group. Suitable allyl aromatics include allyl phenyl compounds, such as an allyl phenol. An allyl phenol crosslinker can be a monomer or polymer that contains one or more phenol units where the phenol units are substituted at one or more ring positions by an allylic carbon of an alkylene group. Typically the alkylene substituent(s) is propenyl, i.e., the phenol has one or more propenyl substituents. Preferred allyl phenols include a polycondensate of phenol and hydroxybenzaldehyde and an allylhalide such as allylchloride. A number of suitable allyl phenols are commercially available, for example the allyl phenol sold under the trade name THERMAX SH-150AR by Kennedy and Klim, Inc. (Little Silver, N.J.). Allyl phenyl compounds including allyl phenols are also described in U.S. Patent No. 4,987,264, herein incorporated by reference to the extent this patent teaches the preparation of such compounds.

Particularly suitable organic cross-linking agents include those containing one or more methoxymethyl groups, such as methoxymethyl-substituted melamines and methoxymethyl-substituted glycourils such as those of formula IV, above. Hexamethoxymethylmelamine is a preferred methoxymethyl-substituted melamine. It is further preferred that one or more of the hydrogens of the organic cross-linking agent, and more preferably one or more of the methyl hydrogens in the methoxymethyl substituent, is substituted with a halogen, preferably fluorine. Thus, preferred cross-linkers include those containing one or more methoxyfluoromethyl and/or methoxydifluoromethyl substituents. Exemplary preferred fluorinated cross-

- 27 -

linking agents include methoxyfluoromethyl- and methoxydifluoromethyl-substituted melamines and glycourils, such as hexamethoxyfluoromethylmelamine and hexamethoxydifluoromethylmelamine. Also suitable are fluorinated epoxy cross-linking agents. For certain applications, it is preferred that the cross-linking agent is fluorinated.

The compositions of the present invention may suitably comprise only a single type of organic cross-linker, e.g., only an amine containing cross-linker, or may contain two or more different cross-linkers. When a combination of organic cross-linkers is used in the present invention, it is preferred that the combination include an amine containing compound and an epoxy containing compound. The concentration of organic cross-linking agents in the compositions of the present invention may vary within a relatively wide range. It will be appreciated by those skilled in the art that suitable organic cross-linker concentrations will vary with factors such as cross-linker reactivity and specific application of the composition. Typically, the cross-linking agent(s) is present in an amount in the range of 0.1 to 80% by weight, based on the total weight of the composition, preferably in the range of 0.5 to 50%, and more preferably in the range of 1 to 25%. It is preferred that a cross-linking agent is used in the compositions of the present invention.

The photoimageable compositions of the present invention may optionally further include one or more additional components, including, but not limited to, solvents, anti-striation agents, plasticizers, surfactants, base additives, speed enhancers, fillers, dyes and the like. In positive-acting systems, a base additive is typically used to adjust the photospeed of the composition. Such optional additives will be present in relatively minor concentrations in a photoresist composition except for fillers and dyes which may be used in relatively large concentrations, e.g. in amounts of from about 5 to 30 percent by weight, based on the total weight of the composition's dry components.

The photoimageable compositions of the present invention may be readily prepared by those skilled in the art. For example, a photoresist composition of the

invention can be prepared by dissolving the components of the photoresist, i.e. polymer binder and photoactive component, in a suitable solvent. Such suitable solvents include, but are not limited to: ethyl lactate, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, 3-ethoxyethyl propionate, 2-heptanone, γ -butyrolactone, and mixtures thereof.

Typically, the solids content of the photoresist composition varies from about 5 to about 35 percent by weight, based on the total weight of the composition. The resin binder and photoactive components should be present in amounts sufficient to provide a film coating layer and formation of good quality latent and relief images.

Such photoresist compositions may be applied to a substrate by any known means, such as spinning, dipping, roller coating and the like. When the compositions are applied by spin coating, the solids content of the coating solution can be adjusted to provide a desired film thickness based upon the specific spinning equipment utilized, the viscosity of the solution, the speed of the spinner and the amount of time allowed for spinning.

As discussed above, the present photoimageable compositions are particularly suitable for use as a top layer in a bilayer photoresist system. In such a system, a bottom layer of a conventional photoresist, such as novolac polymer based resist, inert polyarylether-sulfone copolymer based resist or a novolac or polyhydroxystyrene-based thermally cross-linkable system. Such bottom layer is typically applied to or coated on a substrate using any of the above described procedures. The bottom layer is then hard baked such as at 230° C for 2 minutes, after which the present photoimageable compositions are coated on the cured bottom layer. The bottom layers preferably contain an amount of a UV absorbing component, such as an anthracene dye, sufficient for optical density and etch performance. The bottom layers typically have a thickness of from 0.4 to 1 μ m. The top layer of the present photoimageable compositions is typically from 0.05 to 1 μ m thick, preferably from 0.1 to 0.5 μ m, and more preferably from 0.1 to 0.3 μ m.

- 29 -

After being coated on the bottom layer, the present photoimageable composition top layer is dried by heating (baked) to remove any solvent. It is preferably dried until the coating is tack free. Thereafter, it is imaged through a mask in a conventional manner. The exposure is sufficient to effectively activate the photoactive component of the photoresist to produce a patterned image in the resist coating layer, and more specifically, the exposure energy typically ranges from about 1 to 100 mJ/cm², dependent upon the exposure tool and the components of the photoresist composition.

The photoimageable compositions of the present invention may be activated by a variety of exposure wavelengths, such as 248, 193, 157 nm and 11-15 nm. However, the photoimageable compositions of the present invention may be used with other radiation sources, such as, but not limited to, visible, e-beam, ion-beam and x-ray.

Following exposure, the film top layer of the composition is preferably baked at temperatures ranging from about 70° C to 160° C. Thereafter, the top layer film is developed to form an etch pattern. The exposed resist film is rendered positive working by employing a polar developer, preferably an aqueous based developer, such as quaternary ammonium hydroxide solutions, such as tetra-alkyl ammonium hydroxide, preferably a 0.15 to 0.26 N tetramethylammonium hydroxide; various amine solutions, such as ethylamine, n-propylamine, diethylamine, triethylamine or methyl diethylamine; alcohol amines, such as diethanolamine, triethanolamine; cyclic amines, such as pyrrole, pyridine, and the like. One skilled in the art will appreciate which development procedures should be used for a given system.

The pattern is next transferred to the underlayer or bottom layer by etching, such as with an oxygen reactive ion etch process. After such processing, the resists, both top and bottom layers, may be removed from the processed substrate using any stripping procedures known in the art.

- 30 -

The present photolabile compositions are useful in all applications where photoresists are typically used. For example, the compositions may be applied over silicon wafers or silicon wafers coated with silicon dioxide for the production of microprocessors and other integrated circuit components. Aluminum-aluminum oxide, gallium arsenide, ceramic, quartz, copper, glass, spin-on organic dielectrics, spin-on or chemical vapor deposited inorganic dielectrics, and the like are also suitable employed as substrates for the photoresist compositions of the invention. Other chemical vapor deposited layers, such as cap layers, etch stops and the like, may also be used as substrates.

Alternatively, the present compositions may also be used in optoelectronics applications, such as in the manufacture of optical waveguides. By "optical waveguide" is meant any device that transmits optical radiation across a two-dimensional substrate surface. Suitable optical waveguides include, but are not limited to, splitters, couplers, spectral filters, polarizers, isolators, wavelength division multiplexing structures, and the like. Such waveguides may also contain active functionality, such as amplification and switching such as with electro-optic, thermo-optic or acousto-optic devices. To be useful as amplifiers, the present waveguides typically contain one or more dopants. Erbium is an exemplary dopant. Such dopants are well known in the art. Thus, the present waveguides suitable for use as amplifiers contain one or more dopants.

The waveguides of the present invention may be manufactured as individual waveguides or as an array of waveguides. Whether such waveguides are prepared as an array depends on the particular use and is within the ability of one skilled in the art.

In one embodiment, optical waveguides may be prepared by first disposing a layer of the present compositions on a substrate by any means including, but not limited to, screen coating (or screen printing), curtain coating, roller coating, slot coating, spin coating, flood coating, electrostatic spray, spray coating, dip coating or as a dry film. When the compositions of the present invention are spray coated, a heated spray gun may optionally be used. The viscosity of the composition may be

- 31 -

adjusted to meet the requirements for each method of application by viscosity modifiers, thixotropic agents, fillers and the like. Any substrate suitable for supporting a waveguide may be used with the present compositions. Suitable substrates include, but are not limited to, substrates used in the manufacture of electronic devices such as printed wiring boards and integrated circuits. Particularly suitable substrates include laminate surfaces and copper surfaces of copper clad boards, printed wiring board inner layers and outer layers, wafers used in the manufacture of integrated circuits, liquid crystal display ("LCD") glass substrates and the like.

The coated substrate is typically then cured, such as by baking, to remove any solvent. Such curing may be a variety of temperatures, depending upon the particular solvent chosen. Suitable temperatures are any that are sufficient to substantially remove any solvent present. Typically, the curing may be at any temperature from room temperature (i.e., 25° C) to 170° C. Such curing typically occurs over a period of from 5 seconds to 30 minutes. Such curing may be affected by heating the substrate in an oven or on a hot plate.

After curing, the layer of the present composition disposed on the substrate is then imaged by exposure to actinic radiation through appropriate artwork or a mask. Following exposure, the composition is then cured at a temperature of from 40° to 170° C. Curing time may vary but is generally from about 30 seconds to about 1 hour. While not intending to be bound by theory, it is believed that upon exposure to actinic radiation the silsesquioxane oligomer cross-links, particularly with the optional cross-linking agent. The exposed areas are rendered less soluble than the unexposed areas. Thus, the unexposed areas may be removed, such as by contact with a suitable solvent, aqueous developer or solvent-water mixture, leaving only the exposed areas remaining on the substrate. Suitable aqueous developers include alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide and potassium hydroxide in water as well as tetraalkylammonium hydroxide in water. Such developers are typically used in concentrations from 0.1 to 0.3 N, such as 0.15 to 0.26 N tetramethylammonium hydroxide in water. The choice of developer is well within the ability of those skilled

- 32 -

in the art. Such development may be at a variety of temperatures such as from room temperature to about 100° C. The time of such development depends upon the material to be removed and the temperature used, but is generally from about 10 seconds to about 1 hour.

Following development, the present waveguides may undergo a final cure step, or re-flow step. In such final cure step, the waveguides may be heated at a temperature in from about 130° to 225° C in air or inert atmospheres such as nitrogen or argon. Such final cure step aids in removal of residual solvent, removal of hydroxyl groups from the silsesquioxane polymer such as by increasing the extent of cross-linking, alter the waveguide profile such as to reduce surface roughness, and improves the optical transmission properties of the material.

Optical waveguides typically have a core and a cladding, wherein the cladding has a lower index of refraction as compared to the core. Particularly useful waveguides have core having an index of refraction of from 1.4 to 1.55. Typically, suitable cladding has an index of refraction of from 1.3 to 1.54.

It is preferred that a cladding layer is first deposited on a substrate. If the cladding layer is photocurable or thermocurable, it may be blanket cured as a first step. The photodefinable core material is then deposited on the cladding layer, imaged and the unexposed areas optionally removed. A second cladding layer is then deposited on the imaged waveguide. The second cladding layer may be the same or different from the first cladding layer. However, the indices of refraction of the first and second cladding layers should be the same. The second cladding layer is then cured, or imaged in the case of a photocurable cladding composition, to provide a waveguide structure.

The silsesquioxane oligomers and polymers of the present invention are suitable for use in the cladding and/or core of the present optical waveguides. Preferably, the present photodefinable compositions are used to prepare cores for optical waveguides. It will be appreciated that the refractive index of a

- 33 -

photodesinable composition including a present silsesquioxane oligomer and one or more organic cross-linking agents may be modified by changing the amount and type of the one or more cross-linking agents selected and/or photoactive component. Thus, the present compositions may be useful as core or cladding material depending upon the type and quantity of cross-linking agents selected.

All documents mentioned herein are incorporated herein by reference. The following non-limiting examples are illustrative of the invention.

Example 1: Synthesis of silane monomer of α -methyl, 4-acetoxybenzyl trichlorosilane

A 50 ml 2 necked round bottomed flask equipped with refluxing condenser and an addition funnel is flushed with nitrogen for 10 minutes and charged with 10 mg of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ and 40 mg of triphenylphosphine and 10 ml of toluene. The mixture is stirred at room temperature. 2 g of *p*-acetoxybenzene is added (all at once) to the clear solution followed by dropwise addition of 4.5g trichlorosilane. The whole mixture was stirred at 50°C for 10 hours after which solvent and the unreacted starting materials removed by distillation. The crude product of α -methyl, 4-acetoxybenzyl trichlorosilane is evaluated by ^1H and ^{13}C NMR and produced in 95% yield.

Example 2: Polymer synthesis using α -methyl, 4-acetoxybenzyl trichlorosilane

A solution of known amounts of 1,4-phenylenediamine, triethylamine and excess THF are added drop wise to a three necked flask containing known amount of α -methyl, 4-acetoxybenzyl trichlorosilane in known amount of toluene at -15°C. This solution is stirred for 30 min at low temperature (-15°C) after which a known amount of water and triethylamine and THF are added drop wise to the flask at -5°C. This mixture is stirred at this temperature for additional 3 h then washed with water until neutral and dried with anhydrous sodium sulfate overnight.

The final solution from the above reaction is stirred in the presence of molecular sieves (4 angstroms) and a catalytic amount of triethylamine at 50°C for 72 h. After 72 h, the polymer solution is washed with water until neutral and the solvent

- 34 -

was distilled off. The solid polymer was dissolved in minimum amount of THF and precipitated in water (twice) and dried in vacuum at 50°C for 24 h.

Example 3: Photoresist preparation and lithographic processing.

A preferred bilayer resist composition was prepared and processed as follows.

Top layer

The top resist layer was formulated at 10 weight percent solids. The following components were admixed to provide the resist composition: polymer, base additive, surfactant, and photoacid generator component.

Polymer, base additive (Troger's base) and surfactant (RO-8 surfactant) are added as solutions of propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA). The photoacid generator is added as a solution in ethyl lactate. The final solvent blend of the formulated resist was 90:10 v/v PGMEA:ethyl lactate. The polymer is as produced in Example 2 above. The photoacid generator component consists of MDT in an amount of 6.5 weight percent of total solids (all resist components except solvent) and t-butylphenyldiphenyl sulfonium trifluorobenzene sulphonate in an amount of 2.9 weight percent based on total solids. The base additive (Troger's base) is present in an amount of 0.563 weight percent based on total solids. The surfactant (R-08; from 3M) is present in an amount of 0.2 weight percent based on total solids.

Bottom layer

The bottom layer composition is formulated at 18.26 weight percent solids. All components are added as solutions in either PGMEA or ethyl lactate, with a final solvent blend of 80:20 v/v PGMEA:ethyl lactate.

The bottom layer composition consists of components of polymer, crosslinker, thermal acid generator and surfactant. The polymer component consists of a resin blend of a phenolic novolac resin and a copolymer containing anthracene methyl acrylate, hydroxyl ethyl methacrylate and methyl methacrylate. The crosslinker is a benzquanamine resin (Cymel 1170) which is present as 15 weight percent of total

- 35 -

solids of the bottom layer composition. The thermal acid generator is Nacure 5524 which was present as 4 weight percent of total solids. The surfactant is R-08 which was present as 0.3 weight percent of total solids.

The compositions are lithographically processed as follows. The bottom layer composition is spin coated onto silicon wafers and cured at 175°C for 60 seconds to provide coating layers of 5100 angstrom thickness. The top layer composition is then spin coated over the bottom layer and soft-baked at 90°C for 90 seconds. The applied resist layer is then exposed to 248 nm radiation through a photomask, post-exposure baked at 90°C for 90 second, and developed with 0.26 N aqueous alkaline solution.

The foregoing description of the invention is merely illustrative thereof, and it is understood that variations and modification can be made without departing from the spirit or scope of the invention as set forth in the following claims.

1 Abstract

The invention includes new Si-containing monomers, polymers containing such monomers and photoresists that contain the polymers. Synthetic methods of the invention include reacting a vinyl carbocyclic aryl ester compound with a reactive silane compound to provide the monomer.

2 Representative Drawing

Nothing

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.